This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

HERMANN O. L. FISCHER
COLLECTION

PRESENTED BY HIS WIFE

DIE POLYSACCHARIDE

VON

PROF. DR. HANS PRINGSHEIM

BERLIN
VERLAG VON JULIUS SPRINGER
1919

BIOCHEM.
add.
Fischer Calf

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1919 by Julius Springer in Berlin.

QD321
P7
BIOCHEM.
LIBRARY

Vorwort.

Das Ziel der vorliegenden Monographie war nicht eine Aufzählung aller Einzelheiten, eine volle Zusammentragung der sehr ausführlichen Literatur, oder gar eine Ausschöpfung der technischen Verwendungsmöglichkeiten der Polysaccharide. Mich leitete der Wunsch, das Wesentliche in lesensmöglicher Form darzustellen und dabei einige eigene Gedankengänge zu verfolgen und eine Sichtung, keine Sammlung, der bisherigen Kenntnisse der Chemie und Physiologie der Polysaccharide vorzunehmen. Der Wert des Büchleins soll demnach ebensosehr in dem, was weggelassen, wie in dem, was geschrieben wurde, bestehen. Wenn wir gleichzeitig beschämend eingestehen, daß unsere Kenntnis des so umgrenzten Gebietes, besonders auch in chemischer Beziehung, noch verhältnismäßig gering ist, so sind wir uns der Kühnheit bewußt, mit der wir andere verlocken, mit uns in die schwierige Behandlung hochmolekularer Grundkörper und ihrer zum großen Teil amorphen Abbauprodukte, mit den dazu gehörigen Unsicherheitsfaktoren, einzutreten. Einmal jedoch muß mit einer systematischen Behandlung dieses Gebietes begonnen werden; so soll die Wichtigkeit der Polysaccharide und besonders die gesteigerte Bedeutung, welche die Cellulose seit dem Kriege gewonnen hat, unseren Mut rechtfertigen.

Bezüglich der Einzelheiten der Cellulosechemie sei auf das Buch von Carl G. Schwalbe (Berlin, Gebr. Borntträger, 1911) hingewiesen. Hier hat auch die technische Verwertung eingehende Berücksichtigung gefunden. Die Chemie der Stärke ist bisher überhaupt nicht besonders dargestellt worden. Die beste Behandlung hat die Stärke in Czapeks „Biochemie der Pflanzen", 2. Aufl., I. Bd. (Jena, Gustav Fischer, 1913) gefunden. Sehr verdienstvoll ist auch die systematische Behandlung der Polysaccharide durch G. Zemplén in Abderhaldens Biochemischem Handlexikon.

717

Die erste Kenntnis des Strohaufschließungsverfahrens ist mir gelegentlich meiner Tätigkeit im Kriegsausschuß für Ersatzfutter durch Herrn Geheimrat Prof. Dr. F. W. Semmler vermittelt worden. Die verhältnismäßig eingehende Berücksichtigung dieses Verfahrens rechtfertigt sich einerseits durch die Aktualität, weit mehr jedoch durch die Tatsache, daß hier zum ersten Male ein Einblick in den Zusammenhang der verschiedenen Stoffe eines cellulosehaltigen, inkrustierten Naturproduktes eröffnet wird.

Herr Professor Hermann Leuchs in Berlin war so freundlich, das Manuskript vor dem Druck durchzusehen. Ihm, wie auch meinem Bruder, Professor Ernst Pringsheim in Halle a. S., bin ich für verschiedene Ratschläge zu Dank verpflichtet.

Berlin, Ende Mai 1919.

H. Pringsheim.

Inhaltsverzeichnis.

I. Einleitung: Definition und Zusammensetzung 1
II. Cellulose: Vorkommen, Eigenschaften und chemischer Abbau 11
III. Cellulose: Bakterieller Abbau und seine Rolle im Ackerboden 23
IV. Cellulose: Zusammensetzung cellulosehaltiger Naturprodukte und ihre Verdaulichkeit 37
V. Verdaulichmachung cellulosehaltiger Naturprodukte (das sogenannte Aufschließungsverfahren) 47
VI. Stärke und Glykogen: Vorkommen, Eigenschaften und chemischer Abbau 59
VII. Stärke und Glykogen: Fermentativer und bakterieller Abbau 73
VIII. Dextrine: Eigenschaften und Konstitution 82
IX. Inulin. Hemicellulosen. Stickstoffhaltige Polysaccharide 93
Sachregister 107

I. Einleitung.
Definition und Zusammensetzung.

Unter den Begriff „Polysaccharide" wollen wir alle diejenigen hochmolekularen Substanzen einordnen, welche sich ausschließlich aus einem Aggregat einfacher Zuckermoleküle zusammensetzen. Bisweilen werden auch chemisch wohldefinierte Kohlenhydrate von bekanntem Molekulargewicht und krystallinischer Struktur, in denen sich zwei, drei oder auch vier Monosaccharidereste vereinigt finden, wie der Rohrzucker, der Milchzucker, die Maltose, die Raffinose und die Gentianose, die Stachyose und andere als Polysaccharide bezeichnet. Diese Körperklasse hat aber sehr verschiedene Eigenschaften, die sie scharf von den hochmolekularen Polysacchariden unterscheidet; sie steht den einfachen Zuckerarten, den Monosacchariden, in vieler Beziehung näher. Es empfiehlt sich daher, hier eine Trennung vorzunehmen und es der Zukunft zu überlassen, für die Di-Tri-Tetrasaccharide usw. einen geeigneten Gruppennamen zu finden.

Die Polysaccharide sind uns nur als Naturprodukte bekannt, kein Glied dieser Gruppe ist bisher auf synthetischem Wege zugänglich geworden, und wir sind offenbar noch sehr weit davon entfernt, diesen Traum der Polysaccharidchemie zu verwirklichen, der uns als die endliche, und vielleicht einzige mögliche Lösung einer völligen Klärung des Moleküls dieser Körperklasse vorschwebt. Wir wissen, daß die Polysaccharide durch geeignete Abbaumethoden, sei es auf rein chemischem Wege, sei es durch Fermente, in Monosaccharide zerlegt werden können. Die Zahl der Monosaccharidreste, die ein Polysaccharid zusammensetzen, ist uns jedoch in keinem einzigen Falle bekannt, ja die überaus differierenden Schlüsse, welche aus verschiedenen Molekulargewichts-Bestimmungsmethoden gezogen worden sind, sollten uns davor bewahren, die Molekulargröße der Polysaccharide, oder

eines Vertreters dieser Klasse, überhaupt zu diskutieren. Begnügen wir uns mit der Feststellung, daß wir das Molekulargewicht der Polysaccharide nicht kennen, ja gestehen wir ein, daß es völlig wertlos wäre, aus äußeren Eigenschaften, z. B. aus der festeren Struktur der Cellulose im Vergleich zu der der Stärke, etwa den Schluß ziehen zu wollen, daß ersterer Körper ein höheres Molekül besitzt als die Stärke. Die Festigkeit kann ganz andere Gründe haben, wie wir noch erörtern werden.

Auch die Verbrennungswerte geben uns keinen Anhalt für die Molekulargröße. Wie nachstehende Tabelle zeigt, herrscht eine, wohl innerhalb der Fehlergrenze der Bestimmungsmethode liegende Übereinstimmung der bei der Verbrennung aus einem Gramm Substanz freiwerdenden Wärmemenge bei den Mono-, den Di- und Polysacchariden. Ganz naturgemäß nimmt die Calorienzahl zu, wenn sich das Molekül durch Wasseraustritt verdichtet und an Kohlenstoff reicher, an Sauerstoff dagegen ärmer wird.

	Verbrennungswert.	
Glucose	3,753	Mono-Saccharide
Lävulose	3,755	
Galaktose	3,722	
Saccharose	3,959	Di-Saccharide
Lactose	3,952	
Maltose	3,949	
Dextrin	4,119	Poly-Saccharide
Stärke	4,206	
Glykogen	4,190	
Inulin	4,092	
Cellulose	4,193	
Chitin	4,656	

Überhaupt müssen wir eingestehen, daß unsere Begriffsbildung eine etwas gewaltsame ist. Wir stützen uns auf Tatsachen, die am Ende für die Bewertung der großen Moleküle nicht ausschlaggebend zu sein brauchen; die bloße Abbaufähigkeit zu einfachen Zuckern verlockt uns, wahrscheinlich ganz verschieden aufgebaute Körper, wie die Cellulose und die Stärke, in ein und dieselbe Körperklasse einzuordnen, Substanzen, die sich chemisch und physiologisch recht verschieden verhalten. Wenn wir jetzt

aus rein äußeren Gründen so voreilig verfahren, so sind wir uns doch bewußt, daß eine spätere Polysaccharidchemie mit diesem Wirrwarr aufräumen wird. Wir könnten vielleicht daran denken, eine Zweiteilung unter den Polysacchariden vorzunehmen und sie zu gliedern: in Gerüstsubstanzen, als deren Hauptvertreter wir die Cellulose, und in Reservematerialien, als deren wichtigsten Repräsentanten wir die Stärke nennen. Aber auch hier sind wir durch die Unvollkommenheit unserer Kenntnisse und unserer Trennungsmethoden gehemmt, wir kennen Zwischenglieder, die wir der Klasse der sog. Hemicellulosen zurechnen müssen, Zellwand bildende Reservestoffe, und die uns hindern, die an sich sehr wünschenswerte Zweiteilung vorzunehmen.

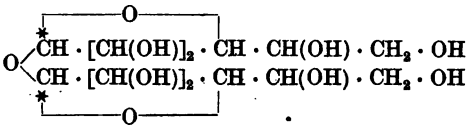
Die Zusammensetzung aller Polysaccharide entspricht der Formel $C_6H_{10}O_5$, wobei wir uns fürs erste gar nicht auf die Diskussion der Frage einlassen wollen, ob in gewissen Fällen die Formulierung $(C_6H_{10}O_5)_x + H_2O$, an die wir, wie wir schon jetzt vorausschicken wollen, nicht glauben, besser wäre. Für uns genügt es hier anzugeben, daß das Molekül unter Wasseraufnahme bei der Hydrolyse in das Monosaccharid $C_6H_{12}O_6$ übergehen kann. Da nun der Aufbau der Polysaccharide ausschließlich abhängig ist von der Verknüpfung der Monosaccharide in dem großen Molekül der Polysaccharide, sei es in struktureller oder in räumlicher Beziehung, so ist es für die Beurteilung der hier in Frage kommenden Möglichkeiten zuerst erforderlich, die an den einfachen Di-, Tri- und Tetrasacchariden gesammelten Erfahrungen zu diskutieren. So sind wir gezwungen, hier fürs erste auch auf diese Körperklasse etwas näher einzugehen.

Betrachten wir zuerst die strukturelle Bindungsmöglichkeit zweier Monosaccharidmoleküle, die unter Wasseraustritt zusammentreten. Es kommen hierfür drei, durch die experimentelle Erfahrung gestützte Typen in Frage, die wir am besten an der Hand der Tollensschen Glucoseformel mit Brückensauerstoff diskutieren.

Die einfachste Bindungsform, die keine strukturelle Isomere zuläßt, ist die der Trehalose, bei welcher die an dem Aldehyd-Kohlenstoffatom[1]) haftenden Hydroxyle unter Wasseraustritt zu-

[1]) In der Formel mit * versehen.

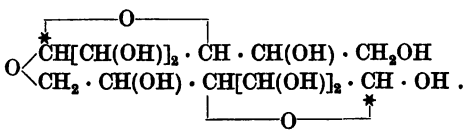
sammenhängen. Wir gelangen so zur Strukturformel der Trehalose:



Es handelt sich hier um ein Fehlingsche Lösung nicht reduzierendes Di-Saccharid, bei dem, wie aus der Formel ersichtlich ist, beide Aldehydgruppen durch die Anhydrierung festgelegt sind. Von dieser Bindungsform sind, wie noch zu erörtern, aus sterischen Gründen drei möglich.

Den zweiten Typus bezeichnen wir als Maltosetyp, bei welchem man sich den Zusammenhang zwischen den beiden Monosaccharidresten so vorzustellen hat, daß sich an der Anhydrierung in dem einen Falle die an dem Aldehyd-Kohlenstoff haftende Hydroxylgruppe beteiligt, während sich das andere Zuckermolekül mit einer der anderen Hydroxylgruppen angeheftet hat. Bei dieser Bindungsform sind mehrere Isomere möglich. Auf die Diskussion ihrer Zahl werden wir später eingehen. Charakteristisch für diesen Typ ist, daß er infolge der Freiheit der einen Aldehydgruppe Fehlingsche Lösung zu reduzieren imstande ist.

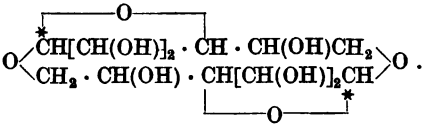
Der Maltosetyp läßt sich beispielsweise wie folgt konstruieren:



Die beiden erstgenannten Typen hatten die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_2 + H_2O$. Der dritte Typ, dem wir den Namen Amylosetyp geben wollen, besitzt jedoch nur ein Äquivalentgewicht von $C_6H_{10}O_5$; es müssen in ihm also zwei Monosaccharide unter dem Austritt von zwei Molekülen Wasser zusammengetreten sein.

Da es sich hier um eine Körperklasse handelt, welche sich Fehlingscher Lösung gegenüber indifferent verhält, so kann der Zusammentritt der beiden Zuckermoleküle nur so erfolgt sein, daß in beiden Fällen die aldehydständige Hydroxylgruppe an der Bindung der Zuckerreste beteiligt ist, und daß somit diese

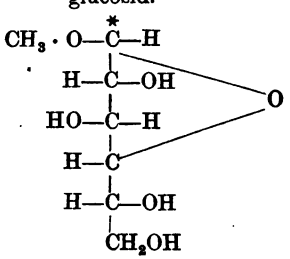
Hydroxylgruppen mit je einer anderen des anderen Zuckerrestes zusammengetreten sind. Wir gelangen so zu einer Ringstruktur, die wir wie folgt formulieren können:



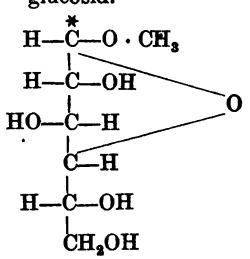
Auch von diesem Typ existieren verschiedene Möglichkeiten, deren Zahl zu diskutieren sein wird, wenn wir bisher auch nur einen Vertreter kennengelernt haben.

Der Aufbau der Di-Saccharide wird nun weiterhin noch dadurch kompliziert, daß außer den bisher angeführten strukturellen Isomerien auch noch sterische in Frage kommen; und zwar handelt es sich hierbei nicht um diejenigen räumlichen Isomerien, welche bei dem Aufbau der einzelnen Monosaccharide Berücksichtigung finden müssen, und welche die Lage der verschiedenen Hydroxylgruppen gegenüber der Kohlenstoffkette betreffen; hier kommt die räumliche Anordnung der beiden Zuckerreste zueinander in Frage, die der Stereoisomerie des α- und β-Methylglucosids vergleichbar ist. Bekanntlich kann man nach dem Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine methylalkoholische Traubenzuckerlösung durch fraktionierte Krystallisation zwei Methylglucoside gewinnen, welche wir als α-Methylglucosid und β-Methylglucosid bezeichnen, und denen wir die folgenden sterischen Formeln erteilen:

α-Methylglucosid.



β-Methylglucosid.



Abgesehen von gewissen physikalischen Differenzen unterscheiden sich die beiden Methylglucoside in ihrem Verhalten gegenüber Fermenten. Das α-Methylglucosid wird durch die sog.

Maltase, die sich im wässerigen Hefeauszug befindet, in Traubenzucker und Methylalkohol aufgespalten, während das β-Methylglucosid durch das in den bitteren Mandeln enthaltene Emulsin in dieselben Bestandteile zerlegt wird. Diese beiden Fermente können nun gewissermaßen als Gruppenreagentien aufgefaßt werden. Wir unterscheiden je nach ihrer Wirksamkeit auch bei den Di-Sacchariden α- und β-Glucoside, und wir stellen uns vor, daß in diesen die Zuckerreste räumlich zueinander wie die Methoxylgruppe zum Zuckerrest im α- und β-Glucosid gelagert sind. So gelangen wir zu der Formel der Maltose, die zu den α-Glucosiden, und zu der Isomaltose, die zu den β-Glucosiden gehört.

Bezeichnen wir im Molekül der Glucose die Kohlenstoffatome nacheinander mit 1, 2, 3 usw. bis 6, so bestehen zwischen zwei Zuckerresten die Bindungsmöglichkeiten 1/2, 1/3, 1/5 und 1/6. Es sind also vier Strukturisomere des Maltosetyps möglich. Ziehen wir in Betracht, daß zu jeder dieser Strukturisomeren zwei räumliche Isomerien gehören, so ist die Gesamtzahl dieser Isomerien beim Maltosetyp gleich 8, von denen bisher nur 4, und zwar ein α-Glucosid, die Maltose, und drei β-Glucoside, die Isomaltose, Gentiobiose und die Zellobiose bekannt sind. Einfacher liegen die Verhältnisse bei dem Trehalosetyp, der nur eine strukturelle Möglichkeit, zuläßt und bei dem das eine räumliche Isomere in der Iso-Trehalose aufgefunden wurde. Theoretisch ist die Möglichkeit eines weiteren räumlichen Isomeren bei der Neubildung zweier weiterer asymmetrischer Kohlenstoffatome durch die Verbindung der Glucosereste vorhanden; ob es in der Tat existenzfähig ist, kann noch nicht mit Sicherheit gesagt werden.

Weit komplizierter noch sind die strukturellen Isomeriverhältnisse beim Amylosetyp, jedoch wollen wir auf diese erst später eingehen, da wir für die Betrachtung ihrer Möglichkeiten gewisser weiterer Grundlagen nicht entraten können. Bisher kennen wir nur einen Vertreter dieser Körperklasse, die Diamylose, der wir als ein Abbauprodukt der Stärke begegnen werden.

Die wichtigsten Polysaccharide und jedenfalls die, deren Einheitlichkeit verbürgt ist, setzen sich nur aus ein und demselben Monosaccharid zusammen, und zwar spielt hierbei bei weitem die größte Rolle die Glucose, die somit auch zu dem wichtigsten Monosaccharid erhoben wird: denn sie bildet die Grundsubstanz für die Cellulose, die Stärke und das Glykogen, drei in der Natur

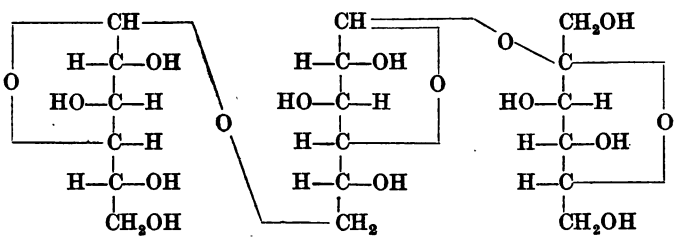
außerordentlich verbreitete Körper, von denen die beiden ersten so gut wie ausschließlich dem Pflanzen- und letztere vornehmlich dem Tierkörper zukommen. Wir möchten an dieser Stelle, um die Bedeutung der Polysaccharide genügend hervorzuheben, nicht anzuführen versäumen, daß nach unserem Dafürhalten die Cellulose überhaupt die verbreitetste und sich auf der Erde in größter Menge vorfindende organische Substanz ist. Ein weiteres, uns als einheitlich bekanntes Polysaccharid ist das Inulin, das sich ausschließlich aus Fruktoseresten zusammensetzt; doch sind wir in den Aufbau dieser Substanz noch weniger als in den der drei vorgenannten eingedrungen, da wir nicht einmal ein Di-Saccharid aus zwei Fruktoseresten kennen.

Unter den Di-Sacchariden finden sich auch Kombinationen zweier verschiedener Monosaccharide, so in dem zum Trehalosetyp gehörigen Rohrzucker, der aus Glucose und Fruktose zusammengesetzt ist, so in der zum Maltosetyp gehörigen Melibiose, die aus Fruktose und Galaktose besteht, und schließlich in dem zum Isomaltosetyp gehörigen Milchzucker, in welchem Glucose und Galaktose miteinander verbunden sind. Die synthetisch gewonnene, sich ebenfalls aus Glucose und Galaktose zusammensetzende Isolactose, wird ebenfalls wie die Lactose durch Emulsin gespalten; sie gehört also ebenfalls zum Isomaltosetyp und ist deshalb kein räumliches, sondern ein strukturelles Isomeres des Milchzuckers. Sehr wahrscheinlich ist, daß diese Bindungsformen die Grundlage für den Aufbau gewisser Hemicellulosen bilden. Jedoch werden wir uns mit der Betrachtung dieser Verhältnisse wenig beschäftigen können, da wir bisher keine Bürgschaft dafür haben, daß irgendein Vertreter letzterer Körperklasse in auch nur annähernd chemisch reinem Zustande isoliert werden konnte. Der Grund für diesen Mangel wird uns im weiteren noch beschäftigen.

Ähnliche strukturelle und räumliche Isomerien spielen auch in den Aufbau der bisher bekannt gewordenen Tri- und Tetrasaccharide hinein. Nach den vorher erörterten Prinzipien können wir auch die wenigen bisher bekannt gewordenen und krystallinisch, das heißt also einheitlich, gewonnenen Tri-Saccharide auffassen. Es handelt sich um die folgenden vier: 1. die Raffinose, 2. die Melezitose, 3. die Gentianose und 4. die Manninotriose, von denen die sich im Zuckerrübensaft vorfindende Raffinose bei

weitem die wichtigste ist. Die drei ersteren gehören zum Trehalosetyp, die letztere ist, soweit die bisherigen Untersuchungen reichen, dem Maltosetyp zuzurechnen; denn für die Manninotriose wird Reduzierfähigkeit der Fehlingschen Lösung angegeben, auch soll Oxydation mit Brom zu einer Manninotrionsäure beobachtet worden sein. Immerhin erscheint die Untersuchung dieses aus zwei Molekülen Galaktose und einem Molekül Glucose bestehenden Tri-Saccharids noch nicht abgeschlossen, da ihr Osazon bisher nicht beschrieben wurde.

Beschäftigen wir uns zuerst einmal mit der wichtigen Raffinose, die sich aus je einem Molekül Glucose, Fruktose und Galaktose zusammensetzt. Man kann ihren chemischen Aufbau durch die folgende Formulierung darstellen, ohne daß wir jedoch etwas Genaueres über diejenigen nicht aldehydständigen Hydroxylgruppen wissen, die sich an der Anhydrierung beteiligen.



Dieses Tri-Saccharid wird nun durch verschiedene Fermente in verschiedener Weise gespalten. Die Obergärhefe versetzt die Raffinose in Gärung, aber es wird nur ein Zuckerrest, und zwar die Fruktose, abgespalten, während die Bindung zwischen Galaktose und Glucose ungelöst in Gestalt von Melibiose zurückbleibt. Emulsin dagegen spaltet die Galaktose ab und hinterläßt die Fruktose und Glucose in ihrer Kombination als Rohrzucker. Die Bindungsform zwischen der Galaktose und der Glucose ist also die eines β-Glucosides, die zwischen der Glucose und der Fruktose jedoch die eines α-Glucosides. Wir würden also die Raffinose als β-Galaktosido-α-Glucosido-Fruktose bezeichnen.

Bezüglich der Melezitose genüge es zu sagen, daß sie sich aus 2 Molekülen Glucose und 1 Molekül Fruktose in ähnlicher Weise wie die Raffinose aus ihren Komponenten zusammensetzt,

	Komponenten	1 g reduziert ccm Fehlingsche Lösung	Spezifische Drehung	Wichtigste Spaltungsfermente.
	Di-Saccharide.			
altosetyp				
Maltose	Glucose-α-Glucosid . .	128,4	+138°	Im wäßrigen Hefeauszug. In vielen Mycelpilzen. Im tierischen Organismus sehr verbreitet, besonders im Darm.
Isomaltose . .	Glucose-β-glucosid . .	?	+140°	Soll im Darm gespalten werden.
Gentiobiose . .	Glucose-β-glucosid . .	112?	+ 9,6°	Im Emulsin, in Mycelpilzen.
Cellobiose . . .	Glucose-β-glucosid . .	191	+ 33,7°	Im Emulsin, in vielen Mycelpilzen.
Lactose	Glucose-β-galaktosid .	148	+ 52,5°	Im Emulsin, in Milchzuckerhefen. Im Darm junger Tiere, nicht alter.
Isolactose . . .	Glucose-galaktosid . .	?	?	?
Melibiose . . .	Glucose-galaktosid . .	ca. 120	+143°	In Untergärhefen, im Emulsin.
rehalosetyp				
Trehalose . . .	Glucose und Glucose	0	+197 °	In Grünmalz, in Mycelpilzen, z. B. Aspergillus, Penicillium.
Isotrehalose . .	Glucose und Glucose	0	— 39,4°	Im Hefeauszug u. Emulsin.
Rohrzucker . .	Glucose und Fructose	0	+ 66,5°	Invertin (wäßrigem Hefeauszug) in verschiedenen Mycelpilzen, z. B. Aspergillus, Monilia, in der Zuckerrübe, im Darmsaft.
mylosetyp				
Diamylose. . .	Glucose und Glucose .	0	+136,6°	In Mycelpilze.
	Tri-Saccharide.			
laltosetyp				
Manninotriose .	Glucose + Galaktose + Galaktose . . .	ca. 70	+167°	?
Rhamninotriose	Galaktose + Rhamnose + Rhamnose . . .	ca. 70	— 41°	Nicht durch Hefe und Emulsin.
rehalosetyp				
Raffinose . . .	β-Galaktosido-α-Glucosido-Fructose . .	0	+104°	Obergärhefe vergärt die Fructose und spaltet Melibiose ab. Untergärhefe vergärt ganz. Emulsin spaltet in Galaktose und Rohrzucker.
Gentianose . .	Glucose + Glucose + Fructose	0	+ 33°	Durch Hefe gespalten und vergoren.
Melizitose . . .	Glucose + Glucose + Fructose	0	+ 94°	?
mylosetyp				
Tri-Amylose . .	Glucose + Glucose + Glucose	0	+152°	In Mycelpilzen
	Tetra-Saccharide.			
rehalosetyp				
Stachyose . . .	Fructose + Glucose + Galaktose + Galaktose	0	+148°	Durch Kefirlaktase in Fructose und Manninotriose.
mylosetyp				
Tetra-Amylose .	Glucose + Glucose + Glucose + Glucose .	0	+138,6°	In Mycelpilzen

und daß aus ihr durch milde Hydrolyse zuerst ein Molekül Glucose abgespalten werden kann: es bleibt ein Di-Saccharid, die Turanose, zurück, welche jedoch bisher nicht in krystallinischem Zustande erhalten wurde. Die Gentianose setzt sich aus 2 Molekülen Glucose und 1 Molekül Fruktose zusammen, welch letzteres durch milde Hydrolyse abspaltbar ist, ohne daß die Bindung zwischen den beiden Glucosemolekülen aufgehoben wird. Auf diese Weise gelangen wir zu der früher erwähnten Gentiobiose.

Auch der Amylosetyp hat uns einen Vertreter der Tri-Saccharide, die sog. Tri-Amylose, von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_3$ geliefert, auf deren Bau wir später zurückkommen werden.

Zum Schluß mögen noch die beiden bisher bekannt gewordenen und krystallinisch erhaltenen Tetra-Saccharide Erwähnung finden: 1. die zum Trehalosetyp gehörige Stachyose, welche ganz in der Art, wie das bei der Raffinose erörtert wurde, aus einem Molekül Glucose, einem Molekül Fructose und zwei Molekülen Galaktose aufgebaut ist, und ein Vertreter des Amylosetyps, die sog. Tetra-Amylose, die sich aus zwei Di-Amylosekomplexen als Grundkörper zusammensetzt. Doch müssen wir auf die Erörterung des Aufbaues des letztgenannten Kohlehydrates später zurückkommen, bei welcher Gelegenheit wir uns auch über die Hexa-Amylose und einen vermutlich noch höher molekularen Vertreter des Amylosetyps äußern werden.

Die Beschreibung der Eigenschaften und der Darstellung der einzelnen hier aufgeführten Di-, Tri- und Tetra-Saccharide, deren hauptsächlichste Konstanten wir in Tabelle I zusammenstellen, müssen wir uns an dieser Stelle versagen; sie fällt nicht in den Rahmen dessen, was wir hier darzustellen gewillt sind: die eigentlichen „Polysaccharide". Wir bedurften der hier angeführten Einzelheiten jedoch als Grundlage für die Erörterung des Aufbaues der hochmolekularen Polysaccharide, deren Beschreibung wir mit der Cellulose beginnen wollen.

II. Cellulose: Eigenschaften und chemischer Abbau.

Fast reine Cellulose ist die Baumwolle; sie besteht aus den Flughaaren der Samen einiger Gossypinen-Arten. Andere Gespinstfasern, wie die aus den Lein- und Hanfstengeln gewonnenen, bestehen aus den durch Kittsubstanzen zusammengehaltenen Bastzellen, welche durch einen Verrottungs- oder „Röstprozeß" bakterieller Natur von den anhaftenden Gewebsteilen befreit worden sind. Meist ist die Cellulose jedoch von anderen hemicelluloseartigen Substanzen durchdrungen, mit denen zusammen sie eine beständige Rohfaser bildet, die häufig zudem noch, je nach dem Alter der Materialien, mehr oder weniger inkrustiert ist. Auf die Einzelheiten der Beziehung dieser Inkrusten, welche wir als Ligninsubstanzen bezeichnen, zur reinen Cellulose und zu den Hemicellulosen werden wir im 4. Kapitel einzugehen Gelegenheit haben. Hier genüge es zu erwähnen, daß diese Beimengungen durch chemische Prozesse, welche die sehr resistente Cellulose intakt lassen, entfernt werden können. Auf diese Weise gewinnt man den Holzzellstoff zur Papierfabrikation entweder nach dem Sulfit- oder dem Natronverfahren. Nach ersterem wird entrindetes und geschältes Holz zu Spänen zerkleinert, auf 140—160° und einem Druck von 4—6 Atmosphären 15 bis 25 Stunden lang mit einer Calciumbisulfitlösung im Druckkocher erhitzt. Die Zusammensetzung der Lauge kann je nach Umständen wechseln. Momentan benutzt man Lauge von einem SO_2-Gehalt von etwa 4% und einem CaO-Gehalt von 1%. Nach dem zweiten Verfahren wird mit ca. 14prozentiger Ätznatronlösung 4—6 Stunden bei 6—8 Atmosphären gekocht; um die Cellulose für bessere Papiere zu gewinnen, muß der Zellstoff mit 12—18% Chlorkalk gebleicht werden. Natronzellstoff kann man ebenso aus Stroh herstellen.

Die Ablaugen der Sulfitcellulose-Fabrikation werden nach der Entfernung der freien schwefligen Säure durch Lüften auf einem Gradierwerk jetzt auch in Deutschland auf Spiritus vergoren. Die Ausbeute an Alkohol, bezogen auf Holztrockensubstanz, beträgt im praktischen Betriebe 11—17 l je Tonne. Es scheint, als ob bei der Sulfitzellstoff-Fabrikation vergärbarer Zucker aus den im Holz vorhandenen Hemicellulosen nicht in der gleichen Menge

entsteht, wie nach dem später zu besprechenden Verfahren, das die Verzuckerung des Holzes zur Spiritusgewinnung zum Zwecke hat.

Reine Cellulose wird beim Erhitzen mit Wasser selbst unter Druck nicht angegriffen. Beim trockenen Erhitzen beginnt die Zersetzung bei 140—150° und setzt sich dann unter Wärmeentwicklung fort. Bei der exothermisch verlaufenden trockenen Destillation gab Baumwolle: 38,82% Kohle, 10,35% CO_2, 0,17% Äthylen, 4,15% Kohlenoxyd, 0,27% Methan, 0,07% Aceton, 1,39% Essigsäure, 4,18% Teer und 34,52% Wasser und daneben 5,14% anderer organischer Substanz. Bekanntlich hat sich die trockene Destillation des Holzes zu einer Industrie ausgewachsen, die uns neben brennbaren Gasen und dem Holzteer Methylalkohol, Aceton und den Holzessig liefert, der selbst zum Teil aus der reinen Cellulose stammt.

Die Cellulose ist in allen organischen und in den allermeisten anorganischen Lösungsmitteln unlöslich; eine Ausnahme hiervon macht nur das sog. Schweizersche Reagens, eine Lösung von Kupferhydroxyd in Ammoniak[1]), aus dem die Cellulose durch Säuren, wenn auch nicht in völlig unveränderter Beschaffenheit, wieder ausgefällt werden kann. Diese Lösung spielt für die Herstellung der künstlichen Seide, der sog. Glanzstoffseide, eine große Rolle. Etwa 10% Cellulose enthaltende Lösungen werden nach dem Filtrieren bei 4 Atmosphären Druck durch feine Düsen gepreßt und dann durch Säure- oder Alkalibäder zur Koagulation gebracht. Die so gewonnenen Fäden müssen bei 40°, am besten unter Streckung, getrocknet werden. An Stelle des Ammoniaks kann man auch Monomethylamin oder Äthylendiamin[2]) benutzen, was bisher nur theoretisches Interesse hat.

Auch verdünnten Säuren und Alkalien gegenüber ist die Cellulose verhältnismäßig beständig, d. h. sie wird von ihnen selbst beim Kochen nicht gelöst, jedoch tritt bei dieser Behandlung des Materials eine gewisse Verwandlung ein, die sich unter der Einwirkung der Säuren in Brüchigkeit äußert, während Alkalien erhöhten Glanz und gesteigerte Geschmeidigkeit verleihen. Die Behandlung mit Natronlauge wird technisch angewandt und „Mercerisation" genannt. Beim Schmelzen mit Alkalien erhält

[1]) Vgl. H. Ost, Zeitschr. f. angew. Chemie **24**, 1893 [1911].

[2]) Wilh. Traube, Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. **44**, 3322 [1911].

man Oxalsäure, die so aus Holz hergestellt werden kann. Man verwendet am besten ein Gemisch von 40 Teilen Kali- und 60 Teilen Natronhydrat in der doppelten Menge des Holzes, aus dem man bei 240—250° bis 80% der Cellulose an Oxalsäure gewinnen kann. Durch die Behandlung mit Säuren gewinnt man die sog. „Hydrocellulose", ganz gleichgültig, welche Säuren man anwendet; durch Alkalien tritt ein Quellungsvorgang ein, der zu der sog. „Hydratcellulose" führt. Der Name Hydrocellulose und die Tatsache, daß dieser Stoff eine weit geringere Hygroskopizität als die unveränderte Cellulose besitzt, sind dahin gedeutet worden, daß in das Molekül unter dem Einflusse der Säuren ein Molekül Wasser eingetreten sein soll, wodurch auch eine Erklärung dafür gefunden worden ist, daß der Hydrocellulose immer eine gewisse Reduktionskraft gegenüber Fehlingscher Lösung zukommt. Bisher ist jedoch der Beweis für diese Tatsache nicht erbracht, sicher ist die von mancher Seite angegebene Formel $(C_6H_{10}O_5)_2H_2O$ falsch, und wir werden noch später eine Erklärung für die Möglichkeit einer Veränderung in dem großen Molekül eines Polysaccharides finden, die das Verhalten gegenüber Fehlingscher Lösung ohne Wassereintritt anschaulich macht. Im Gegensatz zu der Hydrocellulose reduziert die Hydratcellulose nicht, trotzdem bei ihr der Eintritt eines Wassermoleküls durch die zahlreichen diesen Fragen gewidmeten Arbeiten zu einer etwas größeren Wahrscheinlichkeit erhoben worden ist.

Durch Oxydationsmittel, wie Chlorkalk, Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd gewinnt man aus der Cellulose die sog. „Oxycellulose" [1]), ein Abbauprodukt von stärker reduzierenden Eigenschaften als die Hydrocellulose, von dem bisher trotz umfangreicher Diskussion nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, ob die oxydierenden Mittel nicht nur hydrolysierend, sondern auch oxydierend gewirkt haben; auch ist schwer einzusehen, was der Lösung dieser an sich unwichtigen Frage für eine Bedeutung zukäme, da die verschiedenen Oxycellulosen jedenfalls ganz ebensowenig wie die Hydrocellulose und die Hydratcellulose einheitliche Körper sind. Ihr Hauptinteresse ist technischer Natur, weshalb wir sie jetzt verlassen, um später noch einmal

[1]) Gute Zusammenstellung der Eigenschaften von Hydro-, Hydrat- und Oxycellulose bei Zemplén in Abderhaldens Handbuch der Biochemischen Arbeitsmethoden VI, 50 [1912].

gelegentlich der Erörterung der Celluloseverdauung auf sie zurückzukommen. Die wichtigsten Eigenschaften haben wir in Tabelle II zusammengestellt.

Weit interessanter sind die Ester der Cellulose, die aus ihr durch konzentrierte Säuren gewonnen werden. Sie bereiten einen weit tiefer greifenden Abbau, der schließlich bis zur Aufsprengung des gesamten Moleküls führen kann, vor. Wir wollen sie in der üblichen Reihenfolge: a) Schwefelsäureester, b) Nitrocellulose, c) Ester organischer Säuren und d) Xanthogensäureester besprechen.

a) Schwefelsäureester der Cellulose.

Die Schwefelsäure wirkt auf die Cellulose von einer Konzentration an esterifizierend, von der sie Wasser aus der Umgebung anzieht. Löst man reine Cellulose in konz. Schwefelsäure auf, so kann man je nach der Dauer der Einwirkung mit Wasser höhere oder niedere Abbauprodukte der Cellulose ausfällen. In der Lösung sind Schwefelsäureester enthalten, welche Blondeau de Carolle[1]) näher untersucht hat. Nach dem Verdünnen mit Wasser und dem Neutralisieren mit Bariumcarbonat konnte er aus dem Filtrate vom Bariumsulfat die Bariumsalze der Celluloseschwefelsäure je nach der Dauer der Einwirkung in verschiedener Zusammensetzung mit Alkohol ausfällen.

Nach $^1/_2$stündigem Stehen wurde erhalten:

$$C_{18}H_{36}O_{18}\,(SO_3)_2BaO \cdot 2\,H_2O\,.$$

Nach 12stündigem Stehen wurde erhalten:

$$C_{10}H_{20}O_{10}(SO_3)_2BaO \cdot 2\,H_2O\,.$$

Nach 24stündigem Stehen wurde erhalten:

$$C_4H_9O_4(SO_3)_2BaO \cdot 2\,H_2O\,.$$

Nach den Untersuchungen von Hoenig und Schubert[2]) ändert die Temperatur sehr wenig an der Zusammensetzung dieser Bariumsalze; dagegen wird die optische Drehung stark beeinflußt, und sie stieg bei einer Temperatur von 7° von −3,65° auf +72,99° bei 40° C. Die Ursache des Anstiegs und Wechsels dieser Drehung wird von uns später erörtert werden. Nach den-

[1]) Annalen d. Chemie **52**, 412 [1844].
[2]) Wiener Monatshefte **6**, 709 [1885].

Tabelle II.

	Darstellung	Eigenschaften	Nachweis	Kupferzahl
Hydrocellulose[1])	Mit 3 proz. Schwefelsäure getränkte Baumwollcellulose wird bis a. 35—40% Flüssigkeit abgepreßt. Nach d. Trocknen an der Luft erhitzt man 8 bis 10 Stunden auf 35—40° oder 3 Stunden auf 70°. Dann auswaschen.	Soll chemisch gebundenes Wasser aufnehmen, doch bei Bewahrung der Form der Faser. Sehr zerreiblich und weniger hygroskopisch als Cellulose.	Zersetzt Jodwasserstoff unter Jodausscheidung, wobei Braunfärbung eintritt. Beim Wasserzusatz Blaufärbung und bei Wasserüberschuß Entfärbung.	Gering, aber deutlich.
Oxycellulosen		Sind immer Gemische mit Hydro-, manchmal auch mit Hydratcellulose.	Goldgelbfärbung b. Erhitzen mit $n/_{10}$ Kalilauge. Ziehen Methylenblau an und halten es gegen Wasser fest.	Rührt von der beigemischten Hydrocellulose her.
α-Oxycellulose	Durch Erhitzen mit Kaliumchlorat und konz. Salzsäure[2]). Durch Behandeln mit Chlorkalk, Lösen in Natronlauge und Ausfällen mit Säure[3]), mit Brom und Calciumcarbonat[4]).	Schwer löslich in Alkalien, unlöslich in Ammoniak.		
β-Oxycellulose	Durch Erhitzen mit $2^1/_2$ Teilen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3 [5]).	Löslich in verdünnten Alkalien und Ammoniak.		
γ-Oxycellulose	Man erhitzt β-Oxycellulose zuerst mit 5 proz. Schwefelsäure 1—3 Stunden u. dann mit 10 proz. Sodalösung 10—30 Min. auf 70—100°.	In frischem Zustande löslich in heißem Wasser, nicht in Alkalien und Ammoniak.		
Hydratcellulose	Durch Behandeln mit Natronlauge (Mercerisierung).	Hohe Hygroskopizität, die mit der Konzentration der Natronlauge wächst. Leichter löslich in Kupferoxydammoniak u. Chorzink als gew. Cellulose.	Mit Chlorzinkjodlösungen, die durch die Färbung den Grad der Hydratation anzeigen[6]).	Gering u. hohe Hydrolysezahl

[1]) Girard, Ann. de chem. et de physique [5] **24**, 342 (1881). [2]) Muromow, Sack u. Tollens, Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellschaft **34**, 1427 (1901). [3]) Nastjukoff, Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellschaft **33**, 2237 (1900). [4]) C. v. Faber u. Tollens, Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellschaft **32**, 2589 (1899). [5]) Nastjukoff, Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellschaft **34**, 3589 (1901). [6]) Hübner, Chemiker-Zeitung **32**, 220 (1908).

selben Verfassern steigt bei Verlängerung der Einwirkungsdauer nicht nur die Drehung, sondern auch der Bariumgehalt.

Beim Kochen der Bariumsalze mit Wasser wird Bariumsulfat abgeschieden, und es werden Schwefelsäureester gebildet, die beim Kochen mit Alkohol alle Schwefelsäure als Äthylschwefelsäure verlieren und Dextrine von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ zurücklassen, auf die im 6. Kapitel einzugehen sein wird, und welche, ebenso wie die Schwefelsäureester, bei steigender Temperatur vermehrte optische Drehung zeigen.

Größere und besonders praktische Bedeutung haben diese Schwefelsäureester der Cellulose nicht gewonnen; es sei nur darauf hingewiesen, daß man durch die Behandlung der Cellulose sowohl in reiner, wie auch in natürlicher Form, z. B. in Gestalt von Sägespänen, mit konz. Schwefelsäure eine dextrinartige Abbaustufe erreichen kann, welche bei nachherigem Kochen mit verdünnten Säuren eine quantitative Verzuckerung der Cellulose gestattet. Jedoch dürfte diese Methode Cellulose quantitativ in Zucker überzuführen, mit der durch hochkonzentrierte Salzsäure erreichbaren im allgemeinen nicht konkurrieren können, da man zu dieser Vorbehandlung mindestens die siebenfache Menge 70proz. Schwefelsäure braucht, die noch schwerer als die Salzsäure zurückzugewinnen ist.

b) Nitrocellulose.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Cellulose gewinnt man die sog. Nitrocellulosen, welche von außerordentlicher technischer Bedeutung sind. Mit dünner Salpetersäure von 17—77% werden jedoch nur labile Nitrate erhalten, die beim Verdünnen mit Wasser die Salpetersäure wieder abspalten und unveränderte, nur etwas Hydrocellulose enthaltende Cellulose zurücklassen. Die Nitrierung wird erst von der Konzentration der Salpetersäure an, welche ihrem Monohydrat $HNO_3 \cdot H_2O$ entspricht, möglich, also von einer Konzentration von 77,8%.

Man hat verschiedene Nitrierstufen der Baumwollcellulose hergestellt, und man kann sie am besten klassifizieren, wenn man ihnen einen Grundkörper mit 24 Kohlenstoffatomen zugrunde legt; so erhält man mit der 77,8proz. Salpetersäure eine sog. Tetra-Nitrocellulose von der Zusammensetzung $C_{24}H_{36}O_{16}(NO_3)_4$ mit 6,76% Stickstoff, während die höchste Nitrierstufe auf

24 Kohlenstoffatome 12 Salpetersäurereste und somit 14,14% Stickstoff enthält. Jedoch ist dieser hohe Stickstoffgehalt in der Praxis niemals ganz erreicht worden, die oberste Grenze war nicht ganz 14%, da das abgespaltene Wasser immer wieder im begrenzten Maße verseifend wirkt. Die höchsten Nitrierstufen stellen die als Sprengstoff außerordentlich wichtige Schießbaumwolle dar, während die weniger stark nitrierte Cellulose sich in Nitroglycerin in Form einer gallertartigen Masse, „der sog. Sprenggelatine" löst, welche durch Initialzündung, z. B. mit Hilfe von Knallquecksilber, mit äußerster Heftigkeit explodiert. Die niedrigen Nitrierstufen der Baumwolle sind in einem Gemisch von Äther und Alkohol löslich und stellen so das Kollodium dar, welches, in die Form feiner Fäden gebracht, mit Schwefelammonium zur Kunstseide denitriert werden kann.

c) Ester organischer Säuren.

Der wichtigste der Ester organischer Säuren der Cellulose ist der der Essigsäure, und seine wichtigste Form der Darstellung ist die Behandlung der Cellulose mit Essigsäureanhydrid, in An- oder Abwesenheit eines wasserabspaltenden Katalysators; je nach der Einwirkungsdauer, der Art des Katalysators und der auch durch diesen bedingten Reaktionstemperatur kann man verschiedene Ester und diesen entsprechend höhere oder niedrige Abbaustufen der Cellulose erreichen, die schließlich ihre unterste Grenze in dem Acetat eines Di-Saccharids finden, welches man in Gegenwart von Schwefelsäure als Katalysator erhält. Alle Celluloseacetate enthalten mindestens drei Acetylreste auf einen Zuckerrest; es kommt ihnen also die Formel $C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$ zu, die je nach der Höhe des Abbaues mehr oder weniger polymerisiert ist und zu der bei den niedrigsten Abbaustufen noch ein H_2O hinzukommt. So steigt auch das Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung mit abnehmender Polymerisation, eine Erscheinung, auf deren Erklärung wir bei der Erörterung der Konstitution der Polysaccharide zurückkommen werden.

Die höhermolekularen Celluloseacetate, bei deren Gewinnung man als Katalysator entwässertes Natriumacetat oder Chlorzink anwendet, und die technisch vielfach dadurch hergestellt werden, daß man die Cellulose vorher in eine Hydrocellulose verwandelt, was alles in ein und derselben Reaktion geschehen kann, sind für

die Herstellung von Films von Wichtigkeit geworden. Auch ihre Lösungen in Chloroform, Epichlorhydrin, Acetylentetrachlorid und anderen Lösungsmitteln kann man für die Herstellung von Kunstseiden benutzen, wenn man sie durch feine Düsen preßt und das Lösungsmittel zur Verdunstung bringt.

Uns muß vor allem das Endprodukt der Acetolyse interessieren, welches uns das Oktoacetat eines Di-Saccharides liefert, das in krystallisierter Form gewonnen und Cellobiose genannt wurde[1]). Man gewinnt die Oktacetylcellobiose, wenn man Cellulose mit einem vorher unter Eiskühlung vermengten Gemisch von etwa vier Teilen Essigsäureanhydrid und einem halben Teil konz. Schwefelsäure übergießt, die Temperatur unter gutem Schütteln auf 105° steigen läßt, und das nach dem Eingießen in Wasser ausfallende Produkt aus Alkohol umkrystallisiert. Höhere Ausbeuten an Oktacetylcellobiose bis zu 36% der Theorie kann man beim Acetylieren in der Kälte erreichen[2]). Die Cellobiose gewinnt man aus dem Oktoacetat durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge in der Kälte und nachheriges Krystallisieren aus wässeriger Lösung unter Zusatz von etwas Alkohol. So erhält man dieses bisher außer der Glucose einzige krystallinische Abbauprodukt der Cellulose in Gestalt eines Di-Saccharides von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_2 + H_2O$, welches, wie wir früher erörtert haben, zum Maltosetyp gehört. Es scheint beim Aufbau der Cellulose dieselbe Rolle zu spielen, wie die Maltose bei dem der Stärke; jedoch dürfen wir nicht aus dem Auge verlieren, daß bisher nur ein verhältnismäßig geringer Prozentsatz der Cellulose in die Cellobiose umgewandelt worden ist, während man, wie wir später erörtern werden, aus der Stärke 100% Maltose gewonnen hat. Es ist durchaus im Bereiche der Möglichkeit, daß sich das ganze Cellulosemolekül aus Cellobioseresten zusammensetzt, ebenso wie das Stärkemolekül aus Maltoseresten, und daß nur die heftige Reaktion, welche bei der Acetylierung einsetzt, zu Nebenwegen führt, die uns die quantitative Abspaltung der Cellobiose unmöglich machen; jedoch ehe ein Beweis für diese Annahme erbracht ist, dürfen wir sie nicht zur Grundlage unserer Spekulationen machen.

[1]) Skraup & König, Monatshefte **22**, 1011 [1901].

[2]) Schliemann, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **378**, 366 [1911]. — Madsen, Diss., Hannover 1917.

d) Xanthogensäureester (Viscoseverfahren).

Ein weiterer Ester der Cellulose, welcher von theoretischer und praktischer Bedeutung ist, ist der der Xanthogensäure. Wenn man nach dem Vorschlage von Cross und Bevan[1]) Baumwollcellulose mit Ätznatron im Verhältnis des Äquivalentgewichtes und 30 bis 40 Molekülen Wasser zusammenknetet und dann mit 40 Gewichtsprozent der Cellulose an Schwefelkohlenstoff drei Stunden in geschlossenen Gefäßen stehen läßt, so geht die Cellulose in Lösung und man erhält ein Cellulosexanthogenat, in dem der Celluloserest noch mit einem Molekül Natronlauge verkettet ist, von folgender Formel:

$$\left(CS\begin{matrix}OC_6H_9O_4 \cdot NaOH \\ SNa\end{matrix}\right)_x.$$

Für technische Zwecke wird dann mit so viel Wasser übergossen, daß der Ester damit bedeckt ist, worauf das Material einen Reifungsprozeß durchmacht, welcher bisher, wenn auch ohne genügenden Beweis, als eine Polymerisation angesprochen wurde. Es tritt hierbei allmählich eine Koagulation ein; wenn diese einen geeigneten Grad erreicht hat, was im Viscosimeter bestimmt werden kann, wird in ganz ähnlicher Weise, wie bei den vorher beschriebenen Celluloselösungen, durch feine Düsen gepreßt und in einem Säurebade unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt, woraufhin die erhaltenen Fäden nach evtl. Bleichung versponnen werden. Neuestens gewinnt man nach diesem Verfahren die sog. Stapelfaser dadurch, daß man die Cellulosefäden in kürzere Stücke zerschneidet und dann wie Wolle oder Seide verspinnt.

Lösung der Cellulose durch Hydrolyse.

Verdünnte Säuren, selbst starke Mineralsäuren, wie Schwefelsäure und Salzsäure, wirken sogar beim Kochen nur wenig auf Cellulose ein. Jedoch ist bei den bisher in bezug auf diesen Punkt gemachten Feststellungen zu berücksichtigen, daß hierbei die Zerstörung des gebildeten Zuckers vielleicht nicht in genügender Weise beachtet worden ist. Naturgemäß läßt sich diese Art des Angriffs auf das Cellulosemolekül durch Temperatur- und Drucksteigerung vermehren, womit jedoch auch eine Verstärkung der

[1]) Researches on Cellulose 2, 93.

Zuckerzersetzung Hand in Hand geht, denn die Zersetzung des Traubenzuckers wächst, wie besonders zu diesem Zwecke angestellte Versuche bewiesen haben, nicht nur bei zunehmender Dauer der Einwirkung und steigendem Drucke, sondern auch bei wachsender Konzentration der Zuckerlösung.

Trotz dieses ungünstigen Einflusses des Druckes auf die Zuckerausbeute ist die Technik nicht davor zurückgeschreckt, ein Verfahren zur Celluloseverzuckerung unter Druck auszubilden, um die dabei gewinnbare Traubenzuckerlösung auf Alkohol zu vergären. Naturgemäß kommt für technische Zwecke nicht die reine Cellulose, sondern vornehmlich das Holz in Frage, welches in Gestalt von Sägespänen angewandt wird. Bedingung für das Gelingen des Aufschließens ist, daß man, um die Zuckerzerstörung nach Möglichkeit zu vermeiden, schnell auf Druck kommt und diesen nach Vollendung des Aufschließungsprozesses auch so rasch wie möglich wieder entlastet; zum Zwecke einer besseren Durchmischung empfiehlt es sich, in rotierenden Autoklaven zu arbeiten und die Säure erst nachzupumpen, wenn man den entsprechenden Druck erreicht hat. Am geeignetsten hat sich ein Druck von 7 Atmosphären und eine Einwirkungsdauer von 20 Minuten erwiesen, bei Innehaltung welcher Bedingungen man nach Überwindung gewisser Schwierigkeiten der Schwervergärbarkeit solcher Holzzuckerlauge 8, ja 10 Liter Alkohol aus je 100 kg absolut trocknem Holz gewinnen soll.

Die Behauptung, daß Hydrat-, Hydro- oder Oxycellulose leichter zu Traubenzucker abgebaut werden können als gewöhnliche Cellulose, ist noch unbewiesen, da bisher immer nur ein höherer Gehalt der Lösung an reduzierender Substanz aber keine Steigerung der Alkoholausbeute nachgewiesen wurde. Dies kann jedoch auf die Bildung reduzierender Zwischenprodukte zurückgeführt werden. Beim Aufschluß von reiner Cellulose in Gestalt von Filtrierpapier wurde weniger vergärbarer Traubenzucker gewonnen als aus Sägespänen, trotzdem in letzteren ja nur ca. 50% Cellulose enthalten sind; man muß deshalb annehmen, daß die Hauptmenge des gärfähigen Zuckers aus leichter als Cellulose hydrolysierbaren Polysacchariden, die man Hexosane nennen würde, herstammt, da es bisher noch ungeklärt ist, warum bei einem derartigen Holzaufschluß nur ein Teil der Polysaccharide abgebaut wird, während der Rest auch dann unangegriffen bleibt, wenn

man den festen Hydrolyserückstand mehrfach hintereinander demselben Aufschlußverfahren unterwirft. Man darf demgegenüber nicht einwenden, daß hierbei die Cellulose etwa vollkommen zerstört worden sei: denn nach dem später zu schildernden Verfahren zur quantitativen Verzuckerung konnte der Beweis geführt werden, daß die Hauptmenge der nicht angegriffenen Cellulose noch im Rückstand vorhanden war.

Bis vor wenigen Jahren war die höchste Ausbeute an Traubenzucker aus Cellulose erzielt worden, wenn man sie mit hochprozentiger Schwefelsäure zuerst in ihren Schwefelsäureester überführte und die hierbei gebildeten Cellulosedextrine, nach dem Verdünnen mit Wasser, unter Druck hydrolysierte. So haben Ost und Wilkening[1]) bei der Einwirkung von 70proz. Schwefelsäure und der Hydrolyse mit auf 2—3% verdünnter Schwefelsäure bei 120° 80—83% vergärbaren Zucker gewonnen. Jedoch hat dieses Verfahren keine oder jedenfalls nur eine sehr begrenzte praktische Anwendungsmöglichkeit, da man etwa mit der siebenfachen Menge der hochgradigen Schwefelsäure vom angewandten Holz arbeiten muß, wodurch das Verfahren ohne Rückgewinnung der Schwefelsäure natürlich unwirtschaftlich sein muß. Diese Rückgewinnung jedoch ist nur unter ganz besonderen Fabrikationsbedingungen ergebnisreich.

Noch weiter in der quantitativen Verzuckerung der Cellulose sind vor einigen Jahren Willstätter und Zechmeister[2]) gelangt. Während schon Ost und Wilkening den Beweis für sich in Anspruch nahmen, daß die Cellulose nur aus Traubenzuckerresten aufgebaut ist, ist er Willstätter in noch schärferer Weise gelungen. Er fand, daß konz. Salzsäure, welche stärker ist, als die bisher für solche Versuche angewandte Salzsäure vom spez. Gewicht von 1,200, und welche einen Chorwasserstoffgehalt von 40—42% enthält, in der Kälte äußerst stark hydrolysierend auf Cellulose einwirkt. In einer Säure vom spez. Gewicht von 1,209 kann man 12—13% Cellulose, in einer solchen vom spez. Gewicht von 1,212 bis 15% Cellulose unter Schütteln in Lösung bringen. Versetzt man in den ersten 30—45 Minuten mit Wasser, so fällt eine Art Cellulose (Cellulosedextrin) aus und das Filtrat wirkt auch nach dem Kochen nicht reduzierend auf Fehlingsche

[1]) Chem.-Ztg. **35**, 461 [1910].
[2]) Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. **46**, 2401 [1903].

Lösung. Bei längerer Einwirkung schreitet jedoch der Abbau prozeß mehr und mehr fort, so daß nach 22 Stunden beispielsweise 96,3% der theoretisch möglich erhaltbaren Glucosemenge nach der Methode der Polarisation und Reduktion aufgefunden werden konnten. Jedoch ist hierbei der Beweis nicht erbracht worden, daß es sich um vergärbaren Zucker handelt, weshalb Ost[1]) an der Willstätterschen Arbeit eine Kritik geübt hat, die, wenn auch vielleicht in einigen Einzelheiten nicht ganz unberechtigt, die Grundfesten der neuen und wichtigen Entdeckung nicht erschüttern konnte.

Ziehen wir in Berücksichtigung, daß auch reiner Trauben zucker durch die so hoch konzentrierte Salzsäure bei einer gleichen Einwirkungsdauer zu einigen Prozent zerstört wird, so kann man in der Willstätterschen Methode in der Tat den endgültigen Beweis für den ausschließlichen Aufbau des Cellulosemoleküls aus Traubenzuckerresten sehen.

Die hochprozentige Salzsäure wirkt in gleicher Weise auch auf Cellulose ein, die in Naturprodukten noch mit anderen Polysacchariden und Inkrustationssubstanzen vergemeinschaftet ist, wobei die Inkrusten in Gestalt eines unlöslichen Lignins zurückbleiben. Daraus ergeben sich zwei neue Gesichtspunkte: einmal eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Ligninsubstanzen im Holz und anderen cellulosehaltigen Materialien, auf die wir im 4. Kapitel noch eingehen werden, und fernerhin ein möglicher Weg zur quantitativen Verzuckerung cellulosehaltiger Naturstoffe, die Lösung eines technischen Traumes der Vergangenheit, welche an das bisher noch nicht genügend geklärte Problem der Wiedergewinnung der Salzsäure gebunden ist.

[1]) Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. **46**, 2995 [1913].

III. Cellulose: Bakterieller Abbau und seine Rolle im Ackerboden.

Die Funktion, welche die Cellulose im Körper der Pflanzen zu vollziehen hat, und welche sich in mancher Hinsicht der der Knochen im Körper der höheren Tiere vergleichen läßt, bringt es mit sich, daß sie gegen die Angriffe, die im gewöhnlichen Stoffwechsel vorkommen, widerstandsfähig sein muß. Ihrer schweren Angreifbarkeit durch chemische Agenzien entspricht auch eine bedeutende Widerstandskraft gegenüber den physiologisch wirksamen Angriffsmöglichkeiten. Bisher konnte der Beweis nicht erbracht werden, daß die Cellulose durch die Fermente des Körpers höherer Tiere und Pflanzen gelöst werden kann, und sie würde sich auf der Erdoberfläche anhäufen, wenn nicht gewissen niederen Organismen die Fähigkeit zur Cellulosezerstörung zukäme. Ihnen gelingt die Auflösung der Cellulose unter verschiedenen Bedingungen der Außenwelt, bei Luftzutritt und bei Luftabschluß, bei niederer und bei höherer Temperatur, und mit ihrer Hilfe kann die Cellulose auch im Körper der Pflanzenfresser, wie wir im nächsten Kapitel sehen werden, einer Ausnutzung als Nährstoff zugeführt werden.

Aber auch die Aufarbeitung durch Mikroorganismen steht in mancher Beziehung im Gegensatz zu der anderer, leichter löslicher organischer Substanzen. Denn die Schwerlöslichkeit bringt es mit sich, daß die Cellulose nicht wie andere Substanzen durch Verschwemmung auf geringe Konzentrationen verdünnt werden und in der Tiefe der Ackerkrume verschwinden kann, und daß die sie zersetzenden Mikroorganismen, ausschließlich in direkter Berührung mit diesem ihrem Nährmaterial zu gedeihen imstande ist. Daraus ergibt sich die fernere Schlußfolgerung, daß auch andere aus dem Abbau der Cellulose Nutzen ziehende Mikroorganismen, wenn sie nicht die Endprodukte, sondern die Zwischenprodukte des Abbaues der Cellulosezersetzer ausnutzen, in direktem und stofflichem Zusammenhang mit den in Frage stehenden Vorgang sich entwickeln müssen. Daß gerade ein derartiges Ineinandergreifen verschiedener Prozesse beim Zerfall der Cellulose eine Rolle spielt, wird aus mehreren im speziellen zu machenden Angaben noch hervorgehen.

Verschiedene Arten der Cellulose zersetzenden Mikroorganismen.

Eines der Charakteristica biologischer Reaktionen im Gegensatze zu rein chemischen ist, daß sie sich, dem Bedürfnis der Lebewesen angepaßt, nahe dem Neutralpunkte der Lösungen vollziehen, daß die Grenze, in der sie nach der sauren oder alkalischen Richtung hiervon abweichen können, sehr eng gezogen ist. So steht es auch mit dem Abbau der Cellulose durch Mikroorganismen, der, meist durch Bakterien vollzogen, weit eher bei neutraler oder schwach alkalischer Reaktion denn bei saurer vor sich geht; deshalb bedarf es in den meisten Fällen des energischen Celluloseabbaues einer Neutralisation der als Endprodukte gebildeten Säuren, die z. B. im Erdboden durch die in der Landwirtschaft häufig geübte Kalkung gefördert werden kann, während der Organismus des Wiederkäuers dasselbe durch den ständigen Zufluß des stark alkalischen Speichels zu dem speziell für die Cellulosegärung bestimmten Magen, dem Pansen, erreicht.

Bis jetzt können wir sechs verschiedene Arten der Cellulosezersetzung durch Mikroorganismen unterscheiden, die sich nach dem Bedürfnis der Temperatur, von niederen zu höheren Wärmegraden aufsteigend, wie folgt klassifizieren lassen:

1. Die Zersetzung der Cellulose durch Schimmelpilze, worunter wir hier mycelbildende Pilze verstehen wollen.
2. Die Zersetzung der Cellulose durch aerobe Bakterien.
3. Die Zersetzung der Cellulose durch Bakterien bei gleichzeitiger Denitrifikation des Salpeters.
4. Die Zersetzung der Cellulose durch die Methangärungsbakterien.
5. Die Zersetzung der Cellulose durch die Wasserstoffgärungsbakterien.
6. Die Zersetzung der Cellulose durch thermophile Bakterien.

Will man sich eine Mikroorganismenart, welche eine spezielle Eigenschaft besitzen soll, wie z. B. die, gerade die Cellulose zu zersetzen, isolieren, so bedient man sich zuerst der sog. Anhäufungsmethode, d. h. man schafft künstlich Bedingungen, welche vornehmlich denjenigen Mikroorganismen die Lebensmöglichkeit bieten, die die gewünschte und besondere Eigenschaft besitzen. Im gegebenen Falle würde man sich also eine Nährlösung her-

stellen, welche frei von anderer organischer Substanz ist und in der demnach die Cellulose als einzige Kohlenstoffquelle vorkommt. Beimpft man eine derartige Nährlösung, die naturgemäß auch noch eine Stickstoffquelle und die nötigen Nährsalze enthalten muß, mit irgendeinem Substrate, in dem man in der Natur Cellulosezersetzung zu vermuten Ursache hat, so gelingt es, gerade die gewünschten Mikroorganismen zur Entwicklung zu bringen. Man kann sie dann durch Überimpfung auf immer demselben Nährsubstrat in einem gewissen Reinheitsgrade anhäufen, der zwar noch keine Garantie dafür bietet, daß etwa alle anderen Mikroorganismen unterdrückt und eine Reinkultur der Cellulosebakterien erzielt worden ist, der aber immerhin Nebenzersetzungen so ziemlich ausscheidet und als Hauptprozeß den des Celluloseabbaues erkennen läßt. Naturgemäß wäre es das Wünschenswerteste, von dieser vorgereinigten Kultur zu einer wirklichen Reinkultur der Cellulosezersetzer fortzuschreiten; jedoch ist das mit Ausnahme der cellulosezersetzenden Schimmelpilze, welche im Gegensatz zu den celluloseabbauenden Bakterien auch auf Zuckerlösungen gedeihen und die, nebenbei gesagt, für die Cellulosezersetzung eine verhältnismäßig untergeordnete Rolle zu spielen scheinen, noch nicht gelungen, da Cellulose selbst als Reinkulturmedium ein sehr ungeeignetes Material ist. Zwar ist von seiten einiger amerikanischer Forscher die Reinkultur der Cellulosebakterien behauptet worden, bisher haben wir uns jedoch von der Richtigkeit dieser Behauptung nicht überzeugen können.

1. Cellulosezersetzende Fadenpilze.

Wenn man nach dem Vorschlage von G. van Iterson[1]) Filtrierpapierscheiben mit einer durch einbasisches Kaliumphosphat ganz schwach sauren Nährsalzlösung angefeuchtet der Infektion durch die aus der Luft niederfallenden Sporen aussetzt und in feuchtem Zustande bei 24° hält, so beobachtet man nach 2—3 Wochen die Entwicklung einer sehr verschiedenartigen Pilzflora. Man kann sie auf Nährgelatine oder Nähragar übertragen und erhält so prächtige Kulturen zahlreicher Pilzformen, unter denen sich besonders schwarze Sporen bildende Arten durch

[1]) G. van Iterson jr., Verslagen der Koninglijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam 1903, Deel XI, p. 807; Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt., 11, 689 [1904].

üppiges Wachstum auszeichnen. Die systematische Bestimmung aller dieser Arten ist bisher nicht in Angriff genommen worden, jedoch vermag nach ausgedehnten Versuchen die Mehrzahl dieser die Cellulose nur im beschränkten Maße anzugreifen. Der Angriff der Cellulose ist bei ihnen nur wenig energisch, während sich andererseits unter ihnen solche vom Habitus des Holzschwammes vorfinden, die dann bald tiefgreifende Wirkungen auf die Cellulose entfalten. Sie gedeihen in einer für die Holzzersetzer charakteristischen Weise auch auf Papier, das äußerlich trocken aussieht, wobei feine Wassertröpfchen zwischen ihrem Mycel hervorquellen. Dieses Wasser sollen sie sich selbst aus der Cellulose abspalten. Sogelingt es in der Tat, auch Merulius- und Polyporusarten auf Filtrierpapier zum Wachstum zu bringen, also die als Holzschwamm bezeichneten Formen, wobei unter günstigen Versuchsbedingungen, die bei diesen empfindlichen Formen schwer zu fixieren sind, in einigen Wochen eine vollkommene Aufzehrung des Papiers erfolgen kann.

Über die Produkte des Stoffwechsels solcher Pilze bei der Cellulosezersetzung sind wir noch nicht unterrichtet; die Hauptprodukte dürften aber Wasser und Kohlensäure, also die Endprodukte einer kompletten Verbrennung, sein, welche bei dem hier geforderten völligen Luftzutritt stets der überwiegende Teil der Oxydationsprodukte durch Mycelpilze sind. Ein derartiger Zerfall der Cellulose spielt in die Zersetzung des Holzes in Gebäuden und im Walde hinein, er dürfte aber weniger Bedeutung für die Cellulosezersetzung im Boden haben, welche von den verschiedenen Arten von cellulosezersetzenden Bakterien in noch energischerer Weise übernommen wird.

2. Die Zersetzung der Cellulose durch aerobe Bakterien.

Um einen Zerfall der Cellulose durch luftbedürftige Bakterien einzuleiten, bedient man sich einer Aufschwemmung von Filtrierpapier in einer 1 cm Tiefe nicht überschreitenden, durch zweibasisches Kaliumphosphat schwach alkalischen Nährlösung, die man mit Grabenmoder oder Erde beimpft. Van Iterson[1]) hat diese Arten von Bakterien morphologisch untersucht, während die Natur der bei diesem Zerfall gebildeten Körper noch ganz unerforscht ist. Man kann sich davon überzeugen, daß dieser

[1]) Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II, 11, 689 [1904].

Celluloseabbau schon bei Zimmertemperatur unter der Wirkung einer sehr verschiedenartig zusammengesetzten Mikroorganismenflora mit ziemlicher Schnelligkeit in Gang kommt und das Papier ohne sichtbare Gasabgabe in einen gelb- bis rotgefärbten Schleim zerfallen läßt, der mitunter durch das Auftreten von im Lichte grünen Organismen am Ende des Abbauprozesses die Färbung dieser Algen oder Flagellaten annimmt. Die Entwirrung der hierbei in Funktion tretenden Prozesse bedarf noch einer botanisch-systematischen Vorarbeit, auf der sich die chemische Präzisierung des Stoffumsatzes dieser Erscheinung aufbauen muß; fraglos muß auch dieser Prozeß in der Natur seine Bedeutung haben, wenn auch nicht die große der jetzt zu besprechenden Cellulosezersetzung unter Luftabschluß.

3. Die Zersetzung der Cellulose durch Bakterien bei gleichzeitiger Denitrifikation des Salpeters.

Wenn auch die Zersetzung der Cellulose durch denitrifizierende Bakterien unter Luftabschluß vor sich geht, so kann doch von einem wahrhaften anaeroben Prozeß keine Rede sein: denn der Vorgang stellt weit eher eine Übertragung des im Salpeter gebundenen Sauerstoffes auf das Kohlenwasserstoffmaterial der Cellulose als ein Leben ohne Sauerstoff dar. Bei der sich auf diese Weise vollziehenden Verbrennung der Cellulose wird die Energie frei, welche zur Reduktion des Salpeters zu freiem Stickstoff notwendig ist, ein Vorgang, der sich durch kräftiges Aufschäumen der Nährlösung augenfällig kundgibt. Beimpft man eine Celluloseaufschwemmung in einer salpeterhaltigen Nährlösung mit Grabenmoder oder Erde, so tritt die Denitrifikation im Laufe einer Woche in Kraft; sie wird dann durch die infolge der Umwandlung des Salpeters in Carbonat einsetzende Alkalisierung gehemmt, was jedoch fraglos im Boden durch andere Prozesse, wie Säurebildung oder Adsorption, verhindert wird, soweit dies bei der großen Verdünnung überhaupt in Frage kommt.

Auf die Bedeutung der Cellulose als Energiematerial für die Denitrifikation werden wir im folgenden noch zu sprechen kommen; hier sei nur angeführt, daß auch die Stoffwechselprodukte dieses Vorganges noch nicht erforscht sind, jedenfalls dürften Kohlensäure und Wasser die Hauptprodukte des Abbaues sein.

4. Die Zersetzung der Cellulose durch Methanbakterien.

Jedermann kennt die sog. Sumpfgärung, die in stillstehenden Gewässern eine Rolle spielt und sich durch Aufsteigen von Blasen besonders dann bemerkbar macht, wenn man z. B. mit einem Stock in den schlammigen Untergrund eines Tümpels hineinstößt. Das bei diesem Prozeß entweichende Gas stellt ein Gemisch von Kohlensäure und Sumpfgas dar und verdankt seine Entstehung der Cellulosezersetzung.

Beimpft man eine Celluloseaufschwemmung, welche an Stelle von Salpeter Ammonsalze oder organisch gebundenen Stickstoff in Form von Eiweißabbauprodukten enthält, in tiefer Schicht, z. B. in einer völlig gefüllten Flasche mit Grabenmoder, so setzt bei Temperaturen, die oberhalb 30° liegen, in kürzerer oder längerer Zeit, nach Maßgabe der zufälligen Zusammensetzung des Impfmaterials, meist aber nach drei Wochen energischer Cellulosezerfall unter starker Gasabgabe ein. Impft man aus dieser Celluloseaufschwemmung in eine von gleicher Zusammensetzung über und wiederholt man diese Überimpfung mehrere Male, so gelangt man, wie Omelianski[1]) feststellte, zu einer reinen Methangärung, bei welcher neben Methan und Kohlensäure Fettsäuren, vornehmlich Buttersäure und daneben geringere Mengen von Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure gebildet werden. So entstanden in einem von Omelianski untersuchten Falle 43,5% Kohlensäure, 6,5% Methan und 50% Fettsäuren. Naturgemäß wird der Zerfall der Cellulose durch die Säurebildung bald angehalten, wenn man nicht durch Zusatz von kohlensaurem Kalk für die Abstumpfung der Säuren sorgt. Aber auch dann verläuft der Abbau der Cellulose verhältnismäßig langsam, und es kann wochen-, ja monatelang dauern, bis 5 oder 10 g Filtrierpapier, in 1 Liter Nährflüssigkeit aufgeschwemmt, vollkommen gelöst sind.

5. Die Zersetzung der Cellulose durch die Wasserstoffgärungsbakterien.

Bei der eben geschilderten Zersetzung der Cellulose handelt es sich im Zustande der ersten Beimpfung fast immer um eine Mischgärung von Methan und Wasserstoff bildenden, Cellulose

[1]) Lafar, Handbuch der technischen Mykrobiologie. Jena 1904/06. 3, 245.

zersetzenden Bakterien. Wie Omelianski angegeben hat, wird durch bloßes Überimpfen die Wasserstoffgärung unterdrückt, während man durch Erhitzen des Impfmaterials während 10 Minuten auf 80° die resistenteren Wasserstoffgärungs-Bakterien begünstigen und durch mehrfache Wiederholung dieser Maßnahme vor der Überimpfung schließlich zu einer reinen Wasserstoffgärung gelangen kann. Bei dieser wird neben Kohlensäure nur Wasserstoff und kein Methan mehr gebildet, während sich das hierbei entstehende Fettsäuregemisch aus denselben Säuren zusammensetzt. In einem Falle wurden, wie wiederum Omelianski angibt, neben 4% Wasserstoff und 29% Kohlensäure 67% Fettsäuren gebildet. Naturgemäß kommt auch diese Gärung durch die Säurehäufung bald zum Stillstand, und auch in Gegenwart von kohlensaurem Kalk bedarf es zur Lösung der Cellulose einer längeren Zeit.

6. Die Zersetzung der Cellulose durch thermophile Bakterien.

Weit schneller gelingt die Lösung der Cellulose durch die thermophilen Cellulosezersetzer, die man in der gleichen Nährlösung anhäufen kann, wenn man die Temperatur nicht zwischen 30 und 40°, sondern zwischen 55 und 60° hält. Macfayen und Blaxall[1]) haben diesen Vorgang, bei dem man in ebensoviel Tagen dasselbe wie bei den vorgenannten Gärungen in ebensoviel Wochen erreichen kann, näher untersucht; am besten impft man mit Pferde- oder Kuhmist, woraufhin schon nach drei Tagen eine energische Zersetzung eintritt. Bei dieser Gärung soll auch Methan entstehen können, während Pringsheim[2]) neben Kohlensäure nur Wasserstoff auffand; es wurden 45% Fettsäuren gebildet, die in diesem besonderen Falle keine Buttersäure, sondern nur Essigsäure und Ameisensäure, und zwar fünfmal soviel als Essigsäure Ameisensäure, enthielten.

Fermentativer Abbau der Cellulose[3]).

Bei dem bisher geschilderten Abbau der Cellulose handelt es sich nicht um einen rein fermentativen, d. h. um einen solchen,

[1]) Transact. of the Jenner Instit. of Pevent. Med. Ser. II, 182 [1899].
[2]) Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt., 38, 513 [1913].
[3]) H. Pringsheim, Zeitschr. f. physiol. Chem. 78, 266 [1912].

der ohne die Mitwirkung lebender Zellen vor sich geht, wenn auch anzunehmen ist, daß bei der Lösung der Cellulose die dem Körper der hierbei tätigen Mikroorganismen entstammenden Fermente wirksam sind. Von vornherein war es unter diesen Umständen nicht ohne weiteres klar, ob das große Molekül der Cellulose direkt in die genannten Abbauprodukte zerfällt, oder ob diesem Zerfall eine hydrolytische Spaltung vorausgeht, wie das bei sonstigen Gärungserscheinungen meist beobachtet worden war. Da nun, wie schon vorher bemerkt, bisher in der Natur noch kein celluloselösendes Ferment aufgefunden worden war, schien es das einzig Mögliche, nach der Cellulase bei den celluloselösenden Mikroorganismen zu suchen. Der Gedankengang, welcher ihrer Auffindung zugrunde lag, war nun der folgende:

Während nach allen bisherigen Erfahrungen die hydrolytischen Fermente durch Antiseptica in ihrer Wirkung nicht geschädigt oder jedenfalls nicht vollkommen gehemmt werden, wird die Wirkung der Buttersäure-Gärungsfermente durch Giftstoffe, welche die Mikroorganismen in kürzerer oder längerer Zeit zu töten imstande sind, schnell angehalten. Auf diese Weise mußte es deshalb gelingen, die im Körper der Cellulosebakterien vorhandenen Gärungsfermente abzutöten und die mutmaßlich vorhandenen Cellulosefermente so lange am Leben zu erhalten, bis ihre Wirkung auf die Cellulose durch die Isolierung der bei dem hydrolytischen Abbau sich bildenden Zwischenprodukte zu erkennen möglich war. Da es andererseits durch das enge Verwachsen der celluloselösenden Mikroorganismen mit diesem Polysaccharid aussichtslos erschien, eine Trennung dieser von der Cellulose auszuführen, so wurde der folgende Weg beschritten:

Nachdem man sich durch häufiges Überimpfen in den Besitz einer genügend vorgereinigten Cellulosebakterienkultur gesetzt hatte, wurde eine Cellulosegärung eingerichtet und abgewartet, bis sie in das Stadium ihrer höchsten Wirksamkeit getreten war, was durch energische Gasabgabe bemerkbar wurde. In diesem Zustande mußte der Zusatz eines geeigneten Antisepticums erfolgen, welches dazu geeignet war, nach kräftigem Umschütteln die Cellulosegärung ruckweise zum Stillstand zu bringen. Merkwürdigerweise erwies sich die Cellulosegärung verschiedenen antiseptischen Stoffen gegenüber außerordentlich resistent, so daß sie selbst nach längerem Schütteln, wenn auch nicht auf die

Dauer, so doch vorübergehend, wieder in Gang kam, wodurch naturgemäß die selbst im besten Falle immer nur in geringer Menge angehäuften hydrolytischen Zwischenprodukte wiederum aus der Lösung verschwanden. Aus diesem Grunde erwiesen sich Toluol und Chloroform in den meisten Fällen als ungeeignet, ja die Gärung bestand selbst in 1 proz. Phenollösung noch in fast ungeschwächtem Maße fort. Hieraus konnte der Schluß gezogen werden, daß das celluloselösende Ferment gegen Antiseptica im Verhältnis zu anderen Fermenten außerordentlich widerstandsfähig ist. Die Schwierigkeit wurde schließlich dadurch überwunden, daß man für 2 Liter Gärflüssigkeit 1 g Jodoform in 50 ccm Aceton gelöst anwandte, und diese Lösung unter Schütteln in die stark gärende Cellulosekultur eingoß. Durch die Tatsache, daß die Lösung dann nach 24 Stunden Fehlingscher Lösung gegenüber eine schwache Reduktion zeigte, konnte auf die Anwesenheit hydrolytischer Abbauprodukte geschlossen werden. Nachdem die Beobachtung gemacht war, daß die Reduktion der Fehlingschen Lösung sich nach 48 Stunden nicht mehr vermehrte, wurde zum Nachweis der hydrolytischen Abbauprodukte geschritten.

Es verstand sich von selbst, daß unter den geschilderten Umständen nur ein verhältnismäßig geringer Abbau der Cellulose möglich war, weshalb größere Mengen der Gärflüssigkeit durch Eindampfen zwecks Isolierung der Zwischenprodukte konzentriert werden mußten. Diese aber konnten dann immer noch nicht in Substanz, sondern nur in Gestalt eines Derivates ausgeschieden werden, welches sich zum Nachweis der Zucker, denn um solche konnte es sich ja nur handeln, schon immer gute Dienste geleistet hatte. Dieses Derivat mußten die Osazone der Zucker sein, welche aus ihnen beim Erwärmen mit Phenylhydrazin gewonnen werden können. Hier kam es dem Nachweis sehr zugute, daß das Osazon des Traubenzuckers in Wasser sehr schwer löslich ist, während die Osazone der Di-Saccharide eine genügende Wasserlöslichkeit zeigen, um sie vom Glucosazon zu trennen.

Auf diese Weise ist es gelungen, den Nachweis zu führen, daß beim Abbau der Cellulose durch Mikroorganismen hydrolytische Abbauprodukte entstehen und daß hierbei neben dem Endprodukt der Hydrolyse, dem Traubenzucker, als Zwischenprodukt immer die Cellobiose gebildet wird, der wir schon beim

chemischen Abbau der Cellulose begegnet sind. Hierdurch wurde zum ersten Male der endgültige Beweis für die Bedeutung dieser Di-Saccharide im Celluloseabbau erbracht, der deshalb auf rein chemischer Grundlage nicht möglich war, weil bei der energischen Reaktion der Acetolyse die Cellobiose immer nur ein Neben- oder Umlagerungsprodukt hätte sein können.

Interessant ist ferner, daß die hydrolytischen Abbauprodukte der Cellulose sowohl bei celluloselösenden Schimmelpilzen wie bei den denitrifizierenden, den Methangärungs-, den Wasserstoffgärungs- und den thermophilen Cellulosebakterien die gleichen waren. Am leichtesten ließ sich der Abbau bei den thermophilen Cellulosebakterien nachweisen, weil hier die Anhäufung der Zwischenprodukte die stärkste war, was sich aus der verhältnismäßig großen Energie dieser Art des Cellulosezerfalls, die wir ja vorher schon geschildert haben, erklärt.

Das Temperaturoptimum der „Cellulase" lag bei 46°, ihre Wirksamkeit ist jedoch über eine weite Temperaturspanne von 20—70° verteilt, so daß ihre Anspruchslosigkeit in dieser Richtung die der meisten anderen Fermente bei weitem übertrifft.

Naturgemäß muß beim Abbau der Cellulose neben der Cellulose das bekannte die Cellobiose in zwei Moleküle Traubenzucker spaltende Ferment, die Cellobiase, wirksam sein. Da nun die Tötungsgrenze dieses Ferments niedriger liegt, als die der Cellulase, so gelang es bei 67°, den fermentativen Abbau der Cellulose bei der Cellobiose anzuhalten, ohne daß gleichzeitig Traubenzucker gebildet wurde.

Der bakterielle Abbau der Cellulose in der Bedeutung für den Ackerboden.

Vor allen in die Erdkruste gelangenden organischen Substanzen ist die Cellulose durch die Masse ausgezeichnet. Schon aus diesem Grunde muß ihre Zersetzung in der Natur unser Interesse in hohem Maße in Anspruch nehmen. Es ist klar, daß der Abbau der Cellulose für den, wie wir gesehen haben, ebenso wie für die weitere Verwendung aller anderen organischen Abfallstoffe im Kreislauf der Elemente durch die Mikroorganismen gesorgt wird, von eingreifender Bedeutung für die verschiedensten Umsetzungen im Boden sein muß. Denn diese Zersetzung wird auch die anderen Umsetzungen im Boden beeinflussen und im besonderen in den Stickstoffhaushalt der Natur eingreifen.

Bekanntlich bedarf der Ackerbau, wenn er eine genügende Ernte tragen soll, bei intensiver Wirtschaft einer Düngung mit Kali, Phosphorsäure und Stickstoff.

Während nun Kali und Phosphorsäure, wenn sie als Düngemittel in den Boden gelangen, der Pflanze zugute kommen müssen, wenigstens so weit sie nicht durch Verschwemmung verlorengehen, ist der Stickstoff einer anderen Gefahr ausgesetzt. Im Boden finden sich so gut wie immer denitrifizierende Bakterien, welche die Fähigkeit besitzen, den Salpeter zu freiem Stickstoff zu reduzieren, woraufhin er in die Atmosphäre entweichen und somit seiner nutzbringenden Wirkung entzogen werden kann.

Da nun im Boden auch die nitrifizierenden Bakterien ihre Tätigkeit entfalten, welche den in Form von Ammoniaksalzen, z. B. von Ammonsulfat in den Boden als Düngemittel gebrachten Stickstoff in Salpeter umwandeln, da andererseits auch der aus Tier- und Pflanzenresten als Eiweiß oder Eiweißabbauprodukte in den Boden gelangende Stickstoff zuerst zu Ammoniumsalzen wird, so kann schließlich der gesamte Stickstoffgehalt des Bodens in Salpeter umgewandelt werden. In dieser Form wird er am besten von den Pflanzen aufgenommen, andererseits aber auch den Gefahren der Denitrifikation ausgesetzt.

Zur Reduktion des Salpeters bedürfen die denitrifizierenden Bakterien nun der Zufuhr von Energie, und diese verschaffen sie sich, indem sie ein energiereiches organisches Material, wie z. B. den Zucker, verbrennen. Zucker jedoch und andere lösliche, für diesen Zweck ausnutzbare organische Substanz werden sich im Boden nur in verhältnismäßig geringer Menge ansammeln. Wir haben jedoch schon gesehen, daß auch die Cellulose denitrifizierenden Bakterien, welche das Polysaccharid hierbei zersetzen, als Energiematerial dienen kann. In der Tat beobachtet man, daß Boden, der einen genügenden Feuchtigkeitsgehalt besitzt, nach der Beigabe von Cellulose nur noch ein sehr geschwächtes Pflanzenwachstum gestattet.

Für den Stickstoffhaushalt des Bodens spielt nun aber ein anderes, dem vorgenannten konträres, Phänomen eine bedeutsame Rolle: wir meinen die Stickstoffassimilation, welche fast ausschließlich von Bakterien bewirkt wird. Schalten wir die in Symbiose mit den Leguminosen lebenden Knöllchenbakterien aus, so bedürfen die frei im Boden lebenden stickstoffbindenden

Bakterien, um diese Funktion zu vollziehen, gleichfalls der Zufuhr von Energie. Diese kann ihnen wiederum durch die Verbrennung energiereicher organischer Substanz geliefert werden, wofür z. B. wieder löslicher Zucker in Frage kommt; aber für den Zucker und ähnliche lösliche Substanzen gilt auch hier wieder das Vorgesagte, sie spielen ihrer Masse nach im Vergleich zur Cellulose nur eine untergeordnete Rolle.

Keine der bisher bekannt gewordenen Arten celluloselösender Bakterien besitzt die Fähigkeit, den atmosphärischen Stickstoff zu binden. Es ist jedoch gezeigt worden[1]), daß bei einer gleichzeitigen Beimpfung einer Celluloseaufschwemmung in stickstofffreier Nährlösung mit den Methan- oder Wasserstoffgärungsbakterien und stickstoffbindenden Bakterien eine Wirkung auf die Cellulose möglich ist, bei welcher die stickstoffbindenden Bakterien den celluloselösenden Bakterien die nötige Stickstoffversorgung bieten, während die celluloselösenden Bakterien den stickstoffbindenden Bakterien das nötige Energiematerial zur Verfügung stellen. Wir müssen uns im letzteren Falle vorstellen, daß sich die stickstoffbindenden Bakterien auf den intermediär durch die Cellulosebakterien gebildeten Zucker, dessen Entstehung wir beim fermentativen Abbau der Cellulose beschrieben haben, stürzen und ihn ihrerseits verbrennen, ehe er den Cellulosebakterien ganz zum Opfer fällt. Die Tatsache, daß sich an der Verbrennung der Cellulose in stickstofffreier oder stickstoffarmer Nährlösung mehrere Arten von Bakterien beteiligen, wirkt nun dahin, daß diese Verbrennung eine weit vollkommenere ist, als die der Cellulose durch die Cellulosebakterien bei genügender Stickstoffversorgung.

So wurden in einem Falle aus 20 g Cellulose durch die Methangärungsbakterien 10 g Fettsäure gebildet, während andererseits bei der gleichzeitigen Wirkung von Methangärungs- und stickstoffbindenden Bakterien nur 0,064 g Fettsäuren übrigblieben[2]). Die Folge dieser besseren Ausnutzung des Energiematerials ist nun auch eine bessere Verwertung der Cellulose für die Stickstoffbindung im Vergleich zu löslichen Kohlenhydraten, derart,

[1]) H. Pringsheim, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt., 23, 300 [1909]; 26, 221 [1910].

[2]) H. Pringsheim, Mitteilung der deutschen Landwirtschaftsgesellschaft 1913, S. 26 u. 43.

daß auf die Einheit der energieliefernden Substanz bei dem unlöslichen Polysaccharid zwei- bis dreimal soviel Stickstoff gebunden wird wie bei löslichem Zucker.

Aus dem Gesagten geht demnach hervor, daß sich um die Cellulose im Erdboden zwei konkurrierende Prozesse bewerben, einerseits die gefahrvolle Denitrifikation und andererseits die nutzbringende Stickstoffbindung. Unter gewöhnlichen Verhältnissen besteht die Gefahr, daß die Denitrifikation besonders in der kälteren Jahreszeit, in der der Boden reichlicher mit Wasser durchtränkt zu sein pflegt, die Oberhand gewinnt. In interessanten Versuchen hat Alfred Koch[1]) zu zeigen vermocht, daß sich dieser gefahrvollen Wirkungsweise der Cellulose durch die Beimpfung des Bodens mit Mistbakterien entgegenarbeiten und auf diese Weise eine Stickstoffbindung in die Wege leiten läßt. Wir gewinnen durch diese Resultate einen neuen Beweis der großen Wichtigkeit der Düngung mit natürlichem Miste für den gedeihlichen Stickstoffumsatz unter Verwertung der in der Ackerkrume zurückbleibenden Pflanzenreste nach der Ernte bzw. bei der Mist- und Gründüngung. Von vornherein muß es merkwürdig erscheinen, daß eine Bakterienform, nämlich die Denitrifizienten, so leicht in ihrer Wirksamkeit durch andere, nämlich die Mistbakterien, gehemmt werden kann. Bringt man aber eine stark gärende Mistkultur und eine in starker Wirkung befindliche denitrifizierende Cellulosekultur zusammen, so hören beide Prozesse auf. Sie müssen sich demnach gegenseitig schädigen, sich antagonistisch verhalten, wie man zu sagen pflegt, was bei Mikroorganismen häufig der Fall ist. Bemerkenswert ist des weiteren noch, daß man die cellulosezersetzenden Mistbakterien nicht mit Salpeter als Stickstoffquelle ernähren kann; diese Art von Bakterien lassen die Nitrate also unangegriffen, sie vermeiden es also, diese den Pflanzen am besten zugängliche Form des gebundenen Stickstoffes in Bindungen überzuführen, welche vom Eiweiß erst auf dem Umwege über das Ammoniak der Nitrifikation von neuem zugeführt werden müssen.

Bisher ist eine Ausnutzung der energischsten Form des Cellulosezersetzens, nämlich der thermophilen zur Stickstoffassimilation, nicht Gegenstand der Untersuchung gewesen; sicher aber dürfte

[1]) Koch, Litzendorff, Krull und Alves, Journ. f. Landwirtsch. 1907, S. 355.

in der Natur auch in Kombination mit ihnen eine Stickstoffbindung möglich sein, da auch thermophile, Stickstoff assimilierende, Bakterien aufgefunden worden sind[1]).

Zu den Polysacchariden, und zwar zu denjenigen, die wir als Hemicellulosen bezeichnen und welche wir im 8. Kapitel behandeln werden, gehört auch das Agar-Agar, das in den Membranen der Rotalgen gestapelt wird. Es ist die stark quellbare Wandsubstanz dieser meerbewohnenden Organismen, von denen sie auf photosynthetischem Wege gewonnen und in den Küstenmeeren in ungeheuren Mengen abgelagert wird. Aber gerade bei dieser starken Produktion ist der Ursprung der hierzu für die Algen nötigen Stickstoffquelle noch nicht ganz aufgeklärt. Bedenkt man nun, daß stickstoffbindende Bakterien gerade auf Meeresalgen häufig gefunden wurden, so liegt der Gedanke nahe, daß hier eine gegenseitige Unterstützung mithilft, bei welcher die Algen den Bakterien das Energiematerial und die Bakterien den Algen die nötige Stickstoffquelle zur Aufspeicherung des Agar liefern. Dieses Zusammenwirken kann aber nur durch agarlösende Organismen vermittelt werden; denn die Stickstoffbinder können das Agar nicht direkt ausnutzen und die agarlösenden Bakterien assimilieren keinen Stickstoff. Die Bedingung für die mögliche Beschaffung des den Meeresorganismen mangelnden Stickstoffs auf diese Weise ist also eine Ausnutzung des Agar als Energiequelle zur Stickstoffbindung durch das Zusammenleben agarlösender und stickstoffbindender Bakterien.

Einer Anhäufung des Agar im Ozean wird nun in der Tat durch das Vorkommen agarlösender Bakterien im Meere vorgebeugt[2]). Beim Abbau durch das hier wirksame, Bacillus gelaticus genannte, Bacterium in Kombination mit stickstoffbindenden Bakterien wurde nun mit Agar als Energiequelle eine beträchtliche Stickstoffbindung beobachtet[3]).

Wir sehen also, daß der Stickstoffhaushalt des Meeres ebenso wie der des Landes durch die Polysaccharide stark beeinflußt werden kann und daß die Rolle der Cellulose im Boden im Meere das Agar-Agar und ähnliche Substanzen spielen dürften.

---

[1]) H. Pringsheim, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. II. Abt., **31**, 23 [1911].

[2]) Gran, Bergens Museum Aarburg [1902], Nr. 2.

[3]) H. u. E. Pringsheim, Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk. **26**, 227 [1910].

IV. Cellulose: Zusammensetzung cellulosehaltiger Naturprodukte und ihre Verdaulichkeit.

Der Gehalt cellulosehaltiger Naturprodukte an Cellulose ist in den meisten Fällen in der Vergangenheit nicht richtig angegeben worden, da die für die Bestimmung der Cellulose angewandten Methoden meist zu falschen Resultaten geführt haben. Ehe wir daher in die Besprechung der Zusammensetzung cellulosehaltiger Naturprodukte eintreten, müssen wir die wichtigen Cellulosebestimmungsmethoden erörtern und sofort hervorheben, daß eine Rohfaserbestimmungsmethode noch keine Cellulosebestimmungsmethode ist, da in der Rohfaser die Cellulose immer mit den sogenannten Pentosanen vergesellschaftet ist. Ferner aber bietet die am häufigsten verwandte Methode zur Bestimmung der Rohfaser keinerlei Gewähr dafür, daß selbst die Inkrusten in Gestalt des Lignins wirklich quantitativ entfernt werden.

Die große Zahl der in der Literatur angegebenen Cellulosebestimmungen beruht auf der sog. Weender Methode von Henneberg und Stohmann. Sie besteht darin, daß das zu untersuchende Material zuerst mit 1,5 proz. Schwefelsäure gekocht und nach dem Auswaschen mit 1,5 proz. Natronlauge gekocht und wieder ausgewaschen wird. Nach dem Trocknen erhält man dann den Gehalt an Rohfaser. Diese Methode hat den Vorzug großer Einfachheit. Sie hat bisher bei allen Fütterungsversuchen, bei denen die Verdaulichkeit der Rohfaser bestimmt werden soll, Anwendung gefunden, und es ist fraglich, ob sie aus dieser gebieterischen Stellung in Kürze wird verdrängt werden können; denn auf ihr beruhen die überaus zahlreichen und wertvollen Verdaulichkeitszahlen, welche die Grundlage für die von Kellner begründete Fütterungslehre rohfaserhaltiger Materialien bilden. Ehe diese Methode für diesen Zweck durch eine andere ersetzt werden kann, müßte nicht nur eine annähernd ebenso einfache Cellulosebestimmungsmethode gefunden, sondern auch all die zahlreichen von Kellner und seinen Nachfolgern angestellten Fütterungsversuche müßten wiederholt und ihr Ergebnis auf eine exaktere Cellulosebestimmungsmethode aufgebaut werden. Damit wird es jedoch noch gute Wege haben: einmal kann die Forderung nach dem

Ersatz der Weender Methode durch eine genauere und auch nur annähernd so einfache vorläufig nicht erfüllt werden und fernerhin wird es unter allen Umständen schwer sein, die große Arbeit, die in den Kellnerschen Verdauungszahlen niedergelegt ist, in absehbarer Zeit noch einmal zu leisten.

Anders liegen jedoch die Verhältnisse, wenn es sich um die rein analytische Bestimmung der Cellulose in rohfaserhaltigen Naturprodukten handelt. Hier darf die Weender Methode in Zukunft nicht mehr angewandt werden, denn sie erfüllt die Forderungen, die man an eine Cellulosebestimmungsmethode stellen darf, in keiner Weise. Vor allem wird ein beträchtlicher Teil der Cellulose zerstört, außerdem stellt die Weender Rohfaser durchaus keine reine Cellulose dar, sie enthält nicht nur einen beträchtlichen Anteil der in den Naturprodukten vorhandenen Pentosane, das sind bei der Hydrolyse Pentosen liefernde Hemicellulosen, sie ist auch keineswegs frei von den Inkrusten, die zu entfernen doch der erste und wesentlichste Zweck einer Cellulosebestimmungsmethode sein muß: So waren z. B. in einer Weender Rohfaser von Winterhalmstroh neben 5,1% Asche und 1,0% Rohprotein nur 72,5% Cellulose und noch 13,5% Pentosane und 7,9% Lignin vorhanden.

Unter den verschiedenen neueren Cellulosebestimmungsmethoden ist die von König[1]) viel benutzt worden. Sie beruht auf der Erhitzung der zu untersuchenden Substanz in Glycerin, welches 2% konz. Schwefelsäure enthält, auf ungefähr 135°; hierbei gewinnt man in der Tat eine pentosanfreie Rohfaser, jedoch wird auch nach König keine reine Cellulose erhalten, denn es haftet ihr immer noch ein nicht unbeträchtlicher Teil der Inkrusten an. So enthielt eine Rohfaser nach König aus Winterhalmstroh 26% Lignin.

Auch die Cellulosebestimmungsmethoden mit oxydierenden Agenzien, wie Bromwasser, Kaliumchlorat und Salpetersäure oder Kaliumchlorat und Salzsäure, führen nie direkt zu der Bestimmung der reinen Cellulose. Dasselbe läßt sich von dem Verfahren von Cross und Bevan[2]), das auf der wechselseitigen

[1]) Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. 3. Aufl. 1906, S. 245.

[2]) Cross u. Bevan, Cellulose, an outline of the Chemistry of the structural elements of plants. London 1903, S. 95.

Behandlung des cellulosehaltigen Materials mit Chlor und Natronlauge beruht, sagen. Dieses Verfahren besitzt jedoch den großen Vorteil, daß es einerseits sehr schonend mit der Cellulose umgeht und sie eigentlich so gut wie gar nicht in Mitleidenschaft zieht, während andererseits alles Lignin entfernt wird. Man gewinnt auf diese Weise die sog. Cross-Rohfaser welche neben Cellulose etwas Asche, einen Teil der Pentosane, und evtl. geringe Mengen von Rohprotein enthält. Bestimmt man in ihr nun die Pentosane, die Asche und evtl. das Rohprotein und bringt man ihre Summe von der Cross-Rohfaser in Abzug, so gelangt man in der Tat praktisch zu der Menge der in dem ursprünglichen Material enthaltenen Cellulose[1]). Diese Methode ist naturgemäß etwas umständlich und zeitraubend, aber sie ist bisher die einzige verläßliche zur Bestimmung der Cellulose; nach ihr sind alle Cellulosebestimmungen ausgeführt worden, welche wir in nachstehendem angeben wollen, soweit etwas anderes nicht besonders hervorgehoben ist.

Bestimmt man in einem rohfaserhaltigen Material neben der Asche, dem Fett und dem Rohprotein die Cellulose und die Pentosane und zieht man die Summe dieser Prozentzahlen von 100% ab, so gelangt man im allgemeinen zu einer Differenzzahl, welche dem Ligningehalt entspricht. Direkt läßt sich das Lignin auf verschiedene Weise bestimmen: einmal durch Behandlung des rohfaserhaltigen Materials in der Kälte mit hochprozentiger Salzsäure nach Willstätter[2]), durch Behandeln mit 1proz. Salzsäure unter einem Druck von 6 Atmosphären[3]), mit 72proz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur oder auch mit gasförmiger Salzsäure[4]). Diese vier Methoden führen nach den Angaben von König und Becker[4]) zu übereinstimmenden Zahlen. Die im nachstehenden angegebenen Werte beruhen auf dem Willstätterverfahren[5]).

---

[1]) Angegeben von Heuser u. Sieber, Zeitschr. f. angew. Chemie **26**, 801 [1913].

[2]) Vgl. 2. Kapitel, S. 121.

[3]) König und Rump, Zeitschr. f. d. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel **28**, 177 [1914].

[4]) Die Behandlung des Holzes und ihre wirtschaftliche Verwertung. Veröffentlichung der Landwirtschaftskammer für die Provinz Westfalen. Heft 26. Münster i. W. 1918.

[5]) In der speziellen Ausführung von Semmler und Pringsheim, Landwirtschaftliche Versuchsstation 1919.

Mit Hilfe der hier geschilderten analytischen Methoden läßt sich im allgemeinen eine Gesamtanalyse rohfaserhaltiger Naturprodukte ausführen. Sollte die Summe der gefundenen Werte nicht 100% ergeben, sollte die Differenzzahl, von der wir vorher gesprochen haben, wesentlich größer sein als der Wert für Lignin, so kann das naturgemäß auf der Anwesenheit von Substanzen beruhen, welche nicht von den angewandten Analysenmethoden mitbestimmt werden. Vornehmlich kommen bei Naturprodukten hierfür die sog. Hexosane in Frage, d. h. leichter als Cellulose hydrolysierbare Polysaccharide, wie die Stärke, welche bei ihrer Aufspaltung nicht in Pentosen zerfallen und demnach nicht als Pentosane bestimmbar sind. Jedoch spielt dieser Fall für diejenigen Naturprodukte, die uns hier am meisten interessieren müssen, wie Holz und Stroh, keine bedeutende Rolle.

Tabelle III.

Holzart	Protein	Harz und Wachs	Asche	Pentosane	Cellulose	Differenz	Lignin nach Willstätter
Tannenholz	0,76	1,08	0,64	9,98	58,07	29,47	33,12
Kiefernholz	0,79	1,81	0,51	5,26	60,50	31,13	34,10
Eichenholz	0,96	1,11	0,50	23,70	38,97	34,16	26,10
Buchenholz	0,95	0,94	0,59	27,00	49,70	20,82	22,5

Auf andere Weise hat König[1]) die Analyse von Holzarten durchgeführt. Er bestimmt neben Wasser, Rohprotein, Ätherextrakt, Asche und Lignin gesondert die Hemicellulosen, und zwar dadurch, daß er das feingemahlene Material mit 0,4proz. Schwefelsäure 3—4 Stunden lang unter einem Überdrucke von etwa 4 Atmosphären erhitzt; in der Lösung bestimmt er einmal die Pentosane und ein anderes Mal den gärfähigen Zucker, aus dem er dann durch Multiplikation mit dem Faktor 0,9 die Hexosane errechnen will. All diese Werte zusammen von 100% abgezogen, ergeben ihm eine Differenz, welche er als rohe Cellulose bezeichnet. Zu dem Prozentgehalt an reiner Cellulose gelangt er von diesem Werte ausgehend dadurch, daß er die Menge der in Lösung gegangenen Pentosane von den Gesamtpentosanen sub-

[1]) König u. Becker, l. c.

trahiert und den kleinen verbleibenden Rest von der Rohcellulose abzieht.

Tabelle IV.[1])

Holzart	Protein (N × 6,25)	Harz und Wachs	Asche	Gesamt-Pentosane	Hemicellulosen		Lignin	Cellulose	
					Hexosane	Pentosane		roh*)	rein**)
1. Tannenholz H..	1,21	2,83	1,10	11,48	13,58	8,67	29,17	43,44	40,62
2. Tannenholz A..	1,21	1,71	0,42	11,63	13,00	9,74	27,98	45,95	44,06
3. Kiefernholz . .	1,27	3,17	0,53	10,80	12,78	8,70	29,52	44,01	41,93
4. Birkenholz H. .	1,29	2,47	0,68	25,86	4,61	23,20	23,27	44,52	41,85
5. Birkenholz A. .	2,29	1,88	0,46	24,01	5,00	21,48	26,38	42,50	39,97
6. Pappelholz H. .	1,39	2,66	0,84	22,71	2,60	15,36	22,45	54,71	47,36
7. Pappelholz A. .	1,14	2,32	1,21	21,88	3,43	15,10	20,75	56,06	49,27
8. Buchenholz . .	1,58	0,70	0,96	24,30	4,36	17,79	22,69	51,93	45,41
9. Eschenholz . .	1,30	2,24	0,83	23,68	5,70	19,29	26,01	44,64	40,24
10. Weidenholz . .	1,17	2,04	0,83	23,31	5,05	16,75	24,70	49,46	42,91
11. Erlenholz . . .	1,89	2,83	0,49	22,94	3,65	15,90	24,57	50,69	43,64

*) Cellulose und unlösliche Pentosane.
**) Cellulose, pentosanefrei.

Wie man sieht, ist das Verfahren von König noch umständlicher als das vorgenannte. Es hat ihm gegenüber einige Schwächen, aber auch einige Vorzüge: König gelangt zu einer besonderen Bestimmung der Hexosane, d. h. eines in verdünnter Schwefelsäure löslichen Anteiles der Holzsubstanz, welcher gärbaren Zucker liefert. Die Hauptmenge dieser Substanz verbleibt nach der Chlorierungsmethode von Cross bei der Rohcellulose und wird mit als Cellulose bezeichnet, während sie König in Abzug bringt und die wirkliche Cellulose als Orthocellulose bezeichnet. Dieser Unterschied könnte dadurch zum Ausgleich gebracht werden, daß man sich auf den Standpunkt stellt, in reiner Cellulose sei immer noch ein durch verdünnte Säuren leichter verzuckerbarer Anteil vorhanden. Jedenfalls ist die König-sche Ermittlung, daß in Nadelhölzern durchschnittlich 13% Hexosane vorhanden sind, insofern von großem Interesse, weil die Menge der aus Nadelholzsägemehl in der Holzspiritusindustrie

[1]) König u. Becker l. c. und Zeitschr. f. angew. Chemie **32**, 155 [1919].

zu erreichenden Alkoholausbeute von etwa 7—8 Litern je 100 kg Holztrockensubstanz ziemlich genau diesem Hexosangehalt entspricht, während andererseits aus Laubholz, für welches König einen Hexosangehalt von 3—6% angibt, nur weit weniger Alkohol zu erzielen ist. Man kann aber auch dieser Betrachtungsweise gegenüber zugunsten der ersten Analysenmethode schließlich den Einwand erheben, daß eben in den Nadelhölzern eine weit größere Menge leicht hydrolysierbarer Cellulose als in den Laubhölzern vorhanden ist. Eins steht jedenfalls fest und ist durch Versuche bewiesen, daß man aus der Cellulose, z. B. aus reiner Sulfitcellulose, weniger vergärbaren Zucker als aus Nadelhölzern gewinnt, und daß man reine Cellulose durch wiederholte Behandlung mit verdünnten Säuren nicht etwa nach und nach vollkommen in vergärbaren Zucker abbauen kann. Schon nach der dritten Behandlung ist das Verfahren erschöpft und die Cellulose gibt verdünnten Säuren gegenüber keinen gärfähigen Zucker mehr ab. Interessant ist, daß sich zwischen den Nadelholz- und den Laubholzarten noch andere Unterschiede geltend machen: so ist der Pentosangehalt der Nadelhölzer verhältnismäßig gering, etwa 10—12%, der der Laubhölzer weit höher, gegen 22—26%. Andererseits weisen die Laubhölzer einen niedrigen Ligningehalt von 20—26% gegenüber einem solchen von 28—29% bei den Nadelhölzern auf.

Verdaulichkeit von Rauhfutterarten.

Wir wenden uns jetzt der Besprechung der schwierigen Frage zu, bis zu welchem Grade man durch die Analyse rohfaserhaltiger Futterstoffe in ihre Verdaulichkeit eindringen kann[1]). Da der Mensch die Cellulose gar nicht oder nur in sehr beschränktem Umfange zu verdauen imstande ist, so wird es möglich sein, den zulässigen Rohfasergehalt eines zur menschlichen Verdauung noch geeigneten Nährmittels nach oben hin zu begrenzen. Im allgemeinen dürfte diese oberste Grenze zu 5% angegeben werden; dies entspricht etwa dem Gehalte des Kriegsbrotes an Rohfaser (Weender), wobei jedoch, wie wir alle wissen, dem menschlichen Darm schon das Menschenmögliche zugemutet wird.

---

[1]) Vgl. Semmler u. Pringsheim, Landwirtschaftl. Versuchsstation [1919].

Weit schwieriger liegen die Verhältnisse, wenn es sich um die Verwendung einer rohfaserhaltigen Substanz als tierisches Futtermittel und zwar für Tiere, welche die Cellulose zu verdauen imstande sind, handelt. Es kommen hierfür besonders die Wiederkäuer in Frage, welche in ihrem Pansen ein spezielles Organ für die Cellulosevergärung und -verdauung besitzen, daneben aber auch andere Tierarten mit einem langen Darmtraktus, wie z. B. das Pferd, während sich das Schwein mit seinem verhältnismäßig kurzen Darm mehr dem menschlichen Zustande annähert.

Wir haben im vorigen Kapitel hervorgehoben, daß im tierischen Organismus bisher keine cellulosespaltenden Fermente aufgefunden werden konnten; es sind vielmehr die im Darm der Tiere lebenden Cellulosebakterien, welche auch hier den Celluloseabbau besorgen, und welche die Cellulose hierbei in ganz derselben Weise wie in vitro zu Gasen und Fettsäuren vergären. Scheunert[1]) konnte die celluloselösende Kraft im Blinddarm vom Pferd, Schwein und Kaninchen auf Bakterien zurückführen. Nach der von Zuntz[2]) aufgestellten Theorie über die Verwertung der Cellulose im tierischen Organismus finden ausschließlich diese Fettsäuren, die resorbiert werden und dem tierischen Organismus zugute kommen, Verwertung, während nach unserer eigenen Anschauung der beim fermentativen Abbau der Cellulose nachweisbare, intermediär gebildete Zucker wenigstens teilweise vor der Vergärung in Fettsäuren resorbiert und ausgenutzt wird. Nach der Zuntzschen Anschauung fallen auch lösliche Kohlenhydrate, wie der Rohrzucker und die Stärke, einer derartigen Vergärung zum Opfer, so daß auch hier in der Hauptsache nur die Fettsäuren und nicht der Zucker direkt zur Verwertung gelangen. Eine derartige Theorie der Celluloseverdauung, so wohl begründet sie auch durch umfangreiche Versuche sein mag, erscheint uns doch etwas zu gequält. Jedoch wird erst die Zukunft beweisen können, welcher von beiden Anschauungen der Vorzug zu geben ist; eins scheint jedenfalls sicher, daß die Cellulosebakterien der Vermittler für die Vorteile sind, die der tierische Organismus aus der Cellulose zieht, und welcher bei den auf die Celluloseverdauung eingestellten Tierarten nicht geringer zu sein

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie **48**, 9 [1906].

[2]) Archiv f. d. ges. Physiol. **49**, 477 [1891]. — Markoff, Biochem. Zeitschr. **57**, 1 [1913].

braucht, als der Nutzen, welcher ihnen aus Kohlenstoffquellen erwächst, die wie die Stärke und der Zucker für den Menschen selbst geeignet sind. In diesem Befunde liegt ein für die Volkswirtschaft wichtiger Wegweiser, der dahin zielt, die Nutztiere mit für den Menschen nutzlosem Material zu ernähren. Der Krieg hat uns in dieser Beziehung einen Schritt weitergebracht: in der Herstellung des aufgeschlossenen und für die Verdauung besonders geeigneten Strohes, dem wir aus diesem Grunde ein besonderes Kapitel widmen werden.

Eines geht aus dem Gesagten jedoch mit Sicherheit hervor, daß die alte Anschauung, der Wert eines Futtermittels sei gering bei hohem Gehalt an Weender Rohfaser und groß bei hohem Gehalt an stickstofffreien Extraktivstoffen, aufgegeben werden muß. Denn in die stickstofffreien Extraktivstoffe gehen nicht nur die durch verdünnte Schwefelsäure löslichen und verdaulichen Substanzen, wie Stärke, Inulin und ein Teil der Pentosane, sondern durch die Behandlung mit Natronlauge auch ein großer Teil der Ligninsubstanzen über, welche nicht nur unverdaulich sind, sondern sogar eine Verdauungsdepression ausüben.

Wenden wir nun auf verschiedene rohfaserhaltige Materialien die vorher geschilderte Methode der Gesamtanalyse an, so gelangen wir zu Resultaten, die in der Tabelle 5 zusammengefaßt sind.

Bei kritischer Prüfung des hier zusammengefaßten Materials und bei einem Vergleich der wichtigsten ermittelten Daten an Pentosanen, Cellulose und Lignin mit den durch den Fütterungsversuch ermittelten Stärkewerten müssen wir jedoch eingestehen, daß auch die Resultate der Gesamtanalyse keinen genügenden Einblick in die Verdaulichkeit des Rauhfutters liefern. So ist z. B. zwischen Sommer- und Winterhalmstroh kein genügender Unterschied in der Zusammensetzung zu ermitteln, der uns den doppelten Stärkewert des Sommerhalmstrohes gegenüber dem Winterhalmstroh vorauszusagen gestattete. Der hohe Ligningehalt des Heidemehls und des Heues hindert nicht eine verhältnismäßig günstige Verwertung, wie sie in den Stärkewerten von über 30 zum Ausdruck kommt, während andererseits der Ligningehalt von nur fast 15% der Maiskolben keine Aufklärung für den geringen Stärkewert von wenig über 20 gibt.

Tabelle V.

In Prozenten der wasserfreien Substanz.

Material	Asche	Rohprotein	Harz und Wachs	Pentosane	Cellulose	Differenz	Lignin nach Willstätter	Stärkewert pro Doppelzentner
Winterhalmstroh	4,33	3,00	0,67	21,67	34,27	24,06	21,21	11,5
Sommerhalmstroh, Hafer .	4,81	4,70	2,02	21,33	35,43	19,71	20,40	20,7
Sommerhalmstroh, Gerste.	5,56	3,20	1,40	21,45	32,92	23,47	18,66	20,7
Maisstroh	6,15	3,50	0,77	23,54	30,56	23,48	15,13	20,3
Reisstroh	5,43	5,33	0,51	27,67	31,99	17,07	18,48	13,5
Schilfrohr	5,79	3,76	0,91	20,94	33,35	23,25	20,33	
Maiskolben	1,80	2,11	1,37	31,50	37,66	13,56	14,70	21,1
Heidemehl	5,40	5,57	7,57	9,28	24,16	36,02	36,17	33,7
Heu	6,05	9,31	2,00	13,52	28,50	28,62	28,25	31,0
Topinamburstengel . . .	3,63	0,58	2,02	18,68	26,01	37,08	23,6	37,3
Topinamburblätter . . .	22,69	8,58	0,55	9,28	17,78	29,12	26,8	
Wassergras	3,28	6,03	1,76	13,24	26,94	36,75	29,39	
Nesselstengel	4,14	2,61	1,12	15,34	43,14	21,65	22,53	
Flachsscheeben	1,11	0,00	0,84	15,80	34,18	36,07	25,87	

Es müssen demnach andere Faktoren sein, die nicht durch die quantitative Analyse zu ermitteln sind, welche in die Verdaulichkeit rohfaserhaltiger Produkte eingreifen. Ein genauer Einblick in diese Verhältnisse ist uns noch verschlossen; praktisch werden wir ohne den Fütterungsversuch bisher auf diesem Gebiete zu keinem befriedigenden Resultate gelangen können, theoretisch läßt sich über die Ursachen der wechselnden Verdaulichkeit mancherlei aussagen.

Die Verdaulichkeit der Rohfaser der Rauhfutterstoffe hängt offenbar von der Fähigkeit der Cellulosebakterien ab, an die Cellulose heranzukommen, da sie, wie wir durch experimentelle Erfahrungen wissen, nur in direktem örtlichem Zusammenhang mit der Cellulose zu leben imstande sind. Dieses Herankommen an die Cellulose wird den Bakterien einerseits durch die Verkieselung, wie z. B. im Stroh, im Reisstroh usw., und andererseits durch die Inkrustierung erschwert. Diese Inkrustierung kann nun nicht nur quantitativ durch den Ligningehalt zum Ausdruck kommen, sondern sie kann auch qualitativ verschieden

sein. Im allgemeinen läßt sich sagen, daß die Qualität der Inkrustierung mit zunehmendem Alter der Pflanzen wächst, daß also die Inkrusten älterer Pflanzen, offenbar durch chemische, uns noch unbekannte Veränderungen in der Ligninsubstanz fester an der Rohfaser haften, und demnach den Bakterien den Weg zur Cellulose energischer als die jüngerer verschließen. So kommt es zustande, daß das Winterhalmstroh schwerer verdaulich als das Sommerhalmstroh ist, und Holz trotz seines nicht so wesentlich höheren Ligningehalts so unverdaulich ist, daß es sogar einen negativen Stärkewert, also keinen Nutzwert, sondern eine Verdauungsdepression hervorruft.

Ein Beweis für die verschiedene Qualität der Inkrustierungssubstanz kann auch darin gefunden werden, daß wir zur Aufschließung, d. h. zur Verdaulichmachung der Rohfaser im Stroh, mit 8% Ätznatron auskommen, während derselbe Zweck bei Holz noch nicht einmal mit 20% Ätznatron erreichbar ist, und erst mit 25% erzielt werden kann, Ein Unterschied zwischen verschiedenen Ligninsorten wurde eben[1]) in ihrem verschiedenen Acetylgehalt aufgefunden: Lignin aus Weißbuchenholz enthält etwa doppelt so viele Acetylreste als Nadelholzlignin. Mit dem zuletzt Gesagten nähern wir uns der Betrachtung der Verdaulichmachung cellulosehaltiger Naturprodukte, die uns ein Wegweiser für das Verständnis all dieser Fragen gewesen ist, die wir deshalb im nächsten Kapitel zu besprechen gedenken.

Zum Schluß widmen wir hier noch einige Worte der von Kellner[2]) angegebenen Methode zur Ermittlung des Stärkewertes bei den Rauhfutterarten. Kellner schlägt vor, bei einem Gehalte des frischen Futters von 16% und mehr Rohfaser für jedes Prozent dieser Bestandteile einen Abzug von 0,58 Teilen Stärkewert zu machen, während bei einem Gehalte von 4% Rohfaser und weniger dieser Abzug nur 0,29 Teile beträgt. Für die dazwischenliegenden Rohfasergehalte sind entsprechende dazwischenliegende Stärkewerte in Abzug zu bringen. Auf diese Weise trägt er der Verdauungsdepression durch die unverdaute Rohfaser Rechnung.

Diese wertvollen Angaben stützen sich nicht nur auf die

[1]) Pringsheim und Magnus, Zeitschr. f. physiol. Chem. **105**, 179 [1919].

[2]) Grundzüge der Fütterungslehre. 5. Aufl. Herausgegeben von G. Fingerling. Berlin, Paul Parey. S. 199.

empirische Ermittlung der angegebenen Faktoren für den in Abzug zu bringenden Stärkewert, sie setzen für die Beurteilung des Futterwertes einer Rauhfutterart in jedem Falle die Ausführung eines wissenschaftlich exakten Fütterungsversuches zwecks Ermittlung der Verdaulichkeit der einzelnen Bestandteile voraus. Sie eröffnen die Möglichkeit, den Nutzwert für das Tier aus der Verdaulichkeit allein und ohne Ausführung des umständlichen Respirationsversuches zu errechnen. Aber auch sie geben uns nicht die Möglichkeit an die Hand, die chemische Analyse allein als Grundlage für die Höhe des Futterwertes von Rauhfutterarten zugrunde zu legen. Im nächsten Kapitel werden wir sehen, daß die Verhältnisse für die sog. aufgeschlossenen Rauhfuttermittel wenigstens für das aufgeschlossene, d. h. mit Alkalien nach verschiedenen Methoden behandelte Stroh, anders liegen und daß wir hier unserem Ziel: Beurteilung des Futterwertes auf Grund der chemischen Gesamtanalyse jedenfalls sehr viel näherkommen. Wodurch das bedingt ist und wie das möglich ist, wollen wir jetzt erörtern.

V. Verdaulichmachung cellulosehaltiger Naturprodukte.

(Das sog. Aufschließungsverfahren.)

Die wissenschaftliche Grundlage für die Strohaufschließung durch Alkalien ist von Kellner[1]) gelegt worden. Lehmann[2]) jedoch war es, welcher diese Versuche in umfangreicherer Weise aufnahm und der sie im Laufe von mehr als 20 Jahren auf eine breitere praktische Grundlage stellte. Mit Recht nimmt deshalb die landwirtschaftliche Versuchsstation zu Göttingen den Gedanken, Stroh zu Fütterungszwecken mit Natronlauge verdaulich zu machen, wie auch die Bezeichnung „aufgeschlossenes Stroh" für ein derartiges Produkt für sich in Anspruch.

Jahrelang jedoch und auch für die praktische Anwendung, welche dieses Verfahren während des Krieges im großen Maßstabe

[1]) Landwirtschaftliche Versuchsstation **53**, 302 [1899].
[2]) Denkschrift an das Kriegsamt, N. A. 1917.

gefunden hat, klammerte man sich an die Bedingungen, welche die Fabrikation zur Herstellung eines für die Papier- oder Pappenfabrikation herzustellenden Strohzellstoffes an den Aufschlußgrad stellte. Erst vor verhältnismäßig kurzer Zeit hat E. Beckmann[1]) darauf hingewiesen, daß der Maßstab, den man an ein für Futterzwecke zu verwendendes Kraftstroh legen muß, ganz anderer Natur ist. Seiner Anregung ist es zu danken, daß man durch weiter ausholende Arbeiten auf diesem Gebiete nach und nach zu einer wirklich wissenschaftlichen Beurteilung der für die Verdaulichmachung des Strohes notwendigen Erfordernisse kommen konnte.

Der hauptsächlichste Zweck eines Aufschließungsverfahrens ist es, die Inkrusten und Kieselsäure so vom Stroh abzulösen, daß die die Rohfaser verdauenden Bakterien leichter an die Cellulose und die Pentosane herankommen können. Die Lösung der nötigen Menge Kieselsäure durch Alkalien erfolgt verhältnismäßig leicht, so daß uns Einzelheiten hier nicht zu beschäftigen brauchen[2]). Aber auch die nötige Loslösung der Inkrusten, durch welche die Verdaulichmachung der Rohfaser bedingt ist, erfolgt mit viel größerer Leichtigkeit, als man ursprünglich erwartete. Andererseits jedoch ist es für die Verdaulichkeit der gesamten organischen Substanz des aufgeschlossenen Kraftstrohes naturgemäß von Vorteil, einen möglichst großen Teil der Ligninsubstanz durch Herauslösung zu entfernen. Dies jedoch muß unter möglichster Schonung der wertvollen im Stroh vorhandenen und verdaulichen Stoffe, wie der Cellulose und besonders der Pentosane[3]), vorgenommen werden. Auf letzteren Punkt, der früher zu wenig berücksichtigt wurde, hat besonders Beckmann hingewiesen.

Das ursprüngliche Verfahren zur Herstellung von „Kraftstroh", wie das aufgeschlossene Stroh der Kürze wegen genannt worden ist, bestand darin, daß man im Anschluß an die Strohzellstoffabrikation Stroh mit 8% oder auch mehr Prozent seines Gewichtes an Ätznatron und in Gegenwart der nötigen und im einzelnen häufig wechselnden Wassermenge in rotierenden Druck-

[1]) Sitzungsberichte der Preuß. Akad. der Wissenschaften, phys.-math. Klasse, 1919, S. 275. Zeitschr. f. angew. Chem. **32**, 81 [1919].

[2]) Für alle Einzelheiten vgl. die Schrift: Hans Magnus, Theorie und Praxis der Strohaufschließung. Paul Parey, Berlin 1919.

[3]) Bezüglich der Verwertbarkeit der Pentosen im tierischen Organismus vgl. Schirokich, Biochem. Zeitschr. **55**, 370 [1913].

kochern bei einem Überdruck von 4—5 Atmosphären aufschloß und dann durch Waschung von dem in Lösung gegangenen Material befreite. Es ist besonders der Anregung von Colsman[1]) zu danken, daß neben diesem Verfahren ein anderes ausgebildet wurde, bei dem die Druckkochung durch eine Kochung im offenen Gefäße, meist unter Anwendung einer längeren Kochzeit, ersetzt wurde. In beiden Fällen ist das Ergebnis etwa das gleiche. Man erzielt ein gut aufgeschlossenes und hochverdauliches Kraftstroh, bei welchem die Verdaulichkeit der Rohfaser von 32—37% im Stroh auf 70—75% im Kraftstroh und die der gesamten organischen Substanz von ca. 40% auf durchschnittlich 70% gesteigert wurde. Die Ausbeute bei diesem Verfahren betrug jedoch im Durchschnitte nur 58%; es entsteht also ein Gesamtverlust, welcher dem Strohaufschließungsverfahren immer zum Vorwurf gemacht wurde und der die Schwierigkeiten vermehrte, dem ganz begreiflichen Vorurteile der landwirtschaftlichen Kreise zu begegnen.

Weit günstiger gestaltete sich die Ausbeute bei dem Beckmannverfahren. Nach der Beckmannschen Vorschrift wird das Stroh mit der achtfachen Menge $1^1/_2$proz. Natronlauge längere Zeit in der Kälte behandelt und dann ebenfalls durch Waschung von den gelösten Teilen befreit. Anfangs sollte die hohe Temperatur der früheren Verfahren durch eine lange Einwirkungsdauer der Natronlauge bis zu drei Tagen aufgewogen werden. Bald zeigte sich jedoch, daß eine derartig unwirtschaftliche Ausdehnung des Prozesses, welcher die Produktion in außerordentlicher Weise herabsetzen würde, unnötig sei, und daß man auch in der Kälte schon in wenigen Stunden zu einem genügend aufgeschlossenen Stroh gelangen könne. Schließlich wurde eine Aufschließungszeit von acht Stunden als genügend angesprochen. Man erhielt auf diesem Wege eine Ausbeute von annähernd 80%, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß die Herauslösung der Lignin-substanz nicht ganz so vollkommen ist wie beim Kochverfahren, wofür jedoch die verhältnismäßig leicht und gut verdaulichen Anteile des Strohes, welche beim Kochen vernichtet werden, dem Beckmannstroh zugute kommen.

Das Beckmannverfahren hat wenigstens für die landwirt-

[1]) Denkschrift: Die Lösung der Futter- und Lebensmittelfrage im Krieg durch das „Kraftstroh-Landverfahren" Juli 1916.

schaftliche Praxis den großen Vorteil, daß es ohne jede Wärmezufuhr arbeitet, und daß es deshalb in einer verhältnismäßig einfachen Apparatur, ja sogar in dünnen Holzbottichen, ausgeführt werden kann. Für industrielle Zwecke haften ihm in seiner ursprünglichen Form jedoch zwei beträchtliche Nachteile an: einmal die verhältnismäßig lange Einwirkungszeit von 8 Stunden und ferner die Komplikation, welche darin besteht, daß man die Laugen nach der Strohaufschließung sammeln, mit Ätznatron anreichern und zweimal auf diese Weise auf neues Stroh einwirken lassen muß. Denn Beckmann hat herausgefunden, daß für den Aufschluß in der Kälte eine Konzentration von mindestens $1^1/_2$% Ätznatron notwendig ist; er muß also, um die zum Bedecken des Strohes notwendige achtfache Wassermenge anwenden zu können, in der ersten Phase seines Prozesses, 12% Ätznatron, auf Stroh bezogen, benutzen und die Lauge zweimal mit 6% Ätznatron anreichern, um zu einem durchschnittlichen Laugenverbrauch von 8%, wie beim Kochverfahren zu kommen.

Diese Schwierigkeiten können dadurch überwunden werden, daß man sowohl die Abkürzung der Laugeneinwirkung, und zwar auf 2 Stunden, wie auch die Möglichkeit der Verwendung einer 1proz. Lauge erreicht, indem man bei einer geeigneten Mitteltemperatur von durchschnittlich 50° arbeitet. Das Resultat in bezug auf Ausbeute, wie auch in bezug auf Befreiung vom Lignin ist dann ein etwa ebenso günstiges als nach dem Beckmannschen Kaltverfahren nach 8 Stunden.

Die nachstehende Tabelle enthält neben der zum Vergleiche notwendigen Analyse des Rohstrohes die Analyse der nach diesen drei Verfahren gewonnenen Kraftstroharten und den errechneten Verlust an Lignin und wertvoller Nutzsubstanz.

Fragen wir uns, was mit der Natronlauge bei einer Einwirkung auf das Stroh vor sich geht, so liegen die Verhältnisse weit verwickelter als anfangs anzunehmen war. Die Natronlauge wird nämlich beim Strohaufschluß in der Hitze auf dreifache Weise verbraucht: Einmal durch das Herauslösen des Lignins, welches im Stroh in Gestalt einer Säure vorhanden ist und als ligninsaures Natrium in eine, wenigstens kolloidale, Lösung übergeht. Ferner zur Neutralisation einer gewissen Menge von organischen Säuren, welche durch die Einwirkung der Natronlauge aus den

Tabelle VI.

Strohaufschluß mit Natronlauge.

Analysen von Stroh und verschiedenen daraus hergestellten Kraftstrohsorten.

	Rohstroh	1. Kraftstroh (8 % NaOH unter Druck)	2. Kraftstroh (Beckmann 8 Std. i. d. Kälte)	3. Kraftstroh (8 % NaOH b. 55°)
Asche	3,8	4,1	3,1	2,72
Rohprotein	2,7	0,9	2,3	2,97
Wachs und Harz	2,1	0,0	1,3	1,65
Cellulose	39,5	56,5	48,6	49,3
Pentosane	26,2	31,1	26,3	29,00
Lignin	24,0	10,0	16,3	16,2
Substanzverluste beim Aufschluß. In Prozent vom Stroh.				
Ausbeute:		53 %	79 %	75 %
Asche		1,6	1,3	1,8 %
Rohprotein		2,2	0,9	0,5
Wachs und Harz		2,1	1,1	0,9
Cellulose		9,6	1,1	2,5
Pentosane		9,7	5,4	4,5
Lignin		18,7	11,1	11,8
Gesamtverlust beim Aufschluß		47 %	21 %	25 %
Davon Verlust an Inkrusten (Lignin u. Asche)		20,3	12,4	13,6
Folglich Gesamtverlust an organ. Substanz mit verdaulichem Nutzwert		26,7	8,6	11,4

Pentosanen und der Cellulose entstehen; doch tritt dieser letzte Verbrauch an Natronlauge mehr in den Hintergrund. Drittens aber wirkt die Natronlauge verseifend auf die im Lignin vorhandenen Acetylgruppen ein. Der Beweis hierfür kann in der Tatsache gefunden werden, daß die mit Säuren aus der Ablauge der Strohkochung ausfällbare Ligninsäure unter einem Druck von 7 Atmosphären an 25proz. Natronlauge nur noch etwas mehr als 4% Essigsäure abzugeben imstande war, während die aus einem Kaltaufschluß stammende Ligninsäure über 10% Essigsäure abzuspalten gestattete. Daraus ergibt sich der Verbrauch einer beträchtlichen Menge Natronlauge für die Verseifung der schon in Lösung gebrachten Ligninsäure, welche naturgemäß ganz unnütz ist, und welche das Kochverfahren gegenüber den Verfahren bei niederer Temperatur in Nachteil setzt.

Die im Stroh vorhandene Ligninsäure ist im Gegensatz zu der früheren Anschauung schon genügend in kohlensauren Alkalien, wie Soda, löslich. Aus diesem Grunde kann ein Strohaufschluß auch mit Soda erreicht werden, nur daß hier, da das Strohlignin in kalter Sodalösung nur wenig löslich ist, doch, und zwar am besten 3 Stunden lang, gekocht werden muß. Aber die Soda ist auch milder in anderer Beziehung, sie wirkt weniger zerstörend auf die Nutzsubstanz, so daß, wie aus der nächsten Tabelle hervorgeht, auch auf diese Weise ein geeigneter Weg zum Aufschluß des Strohes vorhanden ist. Von der Soda sind 10% entsprechend 8% Ätznatron anzuwenden. Da Soda billiger ist als Natronlauge, da sie ferner weit bequemer zu verschicken und weit gefahrloser in der Anwendung ist, kann erst die Zukunft entscheiden, ob sich nicht auf diesem Wege der Strohaufschluß noch am ehesten in die Friedenswirtschaft wird übertragen lassen.

Tabelle VII.

Strohaufschluß mit Soda.

8% Soda, 3 Stunden offen gekocht.

Analysen.

	Asche	Rohprotein	Rohfett	Pentosane	Cellulose	Lignin dir. bestimmt	Ausbeute
Rohstroh	4,92	3,41	2,34	24,62	38,94	24,20	—
aufgeschl. Stroh	2,42	2,00	0,0	27,50	52,03	16,99	74,00

Hieraus errechnen sich die Verluste wie folgt:

Verluste in Prozent vom Stroh.

Asche	Lignin	Protein	Rohfett	Pentosane	Cellulose
3,13	11,60	1,93	2,34	4,27	0,44

Gesamtverlust beim Aufschluß	Davon Verlust an Inkrusten (Lignin und Asche)	Folglich Gesamtverlust an organ. Substanz mit verdaulichem Nutzwert
26,00	— 14,73	= 11,27

Die schwere Beschaffung der Natronlauge und ihr hoher Preis gegenüber dem Ätzkalk hat naturgemäß zu dem Gedanken angeregt, auch ihn zum Strohaufschluß zu verwerten. In der Tat sind während des Krieges, besonders in den besetzten Gebieten im Osten, Tausende von Pferden erfolgreich mit einem mit Kalk aufgeschlossenen Kraftstroh gefüttert worden. Auch dem Kalk

kommt die Fähigkeit zu, die Ligninsubstanz von der Rohfaser abzulösen: die wichtigste Forderung der Strohaufschließung, die Steigerung der Verdaulichkeit der Rohfaser, läßt sich durch ihn also in demselben oder fast in demselben Grade wie durch Ätznatron erzielen. Aber der Kalk macht nur einen geringen Teil der Ligninsäure löslich, er bildet mit der Ligninsäure den schwerlöslichen ligninsauren Kalk, welcher beim Kraftstroh verbleibt. Die zweite Forderung, „möglichste Entfernung der Ligninsubstanz", wird also beim Kalkverfahren nicht erfüllt. Daher kommt es, daß das Lignin dem Kalkkraftstroh als Ballast anhaftet, und daß die Verdaulichkeit der organischen Substanz im allgemeinen nicht die Grenze von 60% erreicht, welche von Lehmann für einen genügenden Aufschluß gefordert wird. Anfangs hat man mit Kalk unter Druck aufgeschlossen; aber auch hier erfolgt eine Vernichtung nützlicher Substanz. Es empfiehlt sich deshalb, mit Kalk unter Kochen, aber ohne Überdruck, aufzuschließen, da der Kalk zu schwach zu sein scheint, um bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Mitteltemperaturen in der erwünschten Weise zu wirken. In der folgenden Tabelle finden wir den Vergleich von Kalkkraftstroh bei der Druckkochung und der Kochung im offenen Gefäße.

Wir sehen also aus dieser Zusammenstellung, daß, so verlockend ein Verfahren zur Aufschließung mit Kalk auch sein mag, wir uns immer mit einer geringeren Verdaulichkeit würden begnügen müssen, was wenig erwünscht erscheint. Im übrigen wird die Zukunft zu entscheiden haben, ob die Menge Kohle, welche beim Kalkaufschluß für die Kochung nötig ist, nicht wirtschaftlich dazu verwandt werden kann, um Ätznatron für den Kaltaufschluß mit Natronlauge herzustellen, da ja schließlich die ganze Frage der Beschaffung des Ätznatrons eine Kohlenfrage ist.

Alles bisher Gesagte bezog sich auf die Aufschließung mit Alkalien; aus ihm läßt sich mit ziemlicher Sicherheit voraussagen, warum die Versuche, einen Aufschluß auf anderem Wege z. B. mit Säuren, wie verdünnter Salzsäure, zu erreichen bisher zu keinem Ziele führen konnten[1]). Durch Säuren ist naturgemäß eine Herauslösung der Ligninsäure unmöglich. Aber auch die erste Forderung jedes Aufschließungsverfahrens, die Trennung

[1]) Vgl. Honcamp und Blanck, Landw. Versuchsstation **93**, 175 [1919].

Tabelle VIII

Strohaufschluß mit Ätzkalk.

	Rohstroh	Kalkkraftstroh 4½ Std. mit 5,5% CaO bei 5 Atm. gekocht	Rohstroh	Kalkkraftstroh 5 Std. mit 9% CaO offen gekocht
Asche . . .	4,92	4,76	3,8	5,46
Rohprotein .	3,41	1,53	2,7	1,74
Rohfett . . .	2,34	0,00	2,1	0,00
Cellulose . .	38,94	51,24	39,5	48,57
Pentosane . .	24,62	21,49	26,2	27,88
Lignin . . .	24,20	23,10	24,0	19,20

Substanzverlust beim Aufschluß in Prozent vom Stroh.

	Kalkkraftstroh 4½ Std. mit 5,5% CaO bei 5 Atm. gekocht.	Kalkkraftstroh 5 Std. mit 8% CaO offen gekocht.
Ausbeute:	67%	73%
Asche	1,73	0,0
Rohprotein	2,38	1,4
Cellulose	4,61	4,0
Pentosane	10,2	5,8
Lignin	8,7	10,0
Gesamtverlust beim Aufschluß	33%	27%
Davon Verlust an Inkrusten (Lignin und Asche)	10,43%	10,0
Folglich Gesamtverlust an organischer Substanz m. verdaulichem Nutzwert	22,57%	17,00%

der Inkrusten von der Rohfaser, wird durch Säuren nicht erreicht, es tritt nur eine äußerlich durch Brüchigwerden bemerkbare Veränderung der Substanz ein, die aber nicht durch eine Abtrennung der Inkrusten, sondern durch eine Umwandlung der Cellulose in Hydrocellulose veranlaßt wird. Denn dieses Sprödewerden erfolgt auch, wie wir gesehen haben, schon bei der Einwirkung von Säuren auf reine Cellulose ein. Im übrigen ist das Verfahren, mit Säuren aufzuschließen, bisher im großen Maßstabe nur auf Holz und nicht auf Stroh angewandt worden.

Von dem Versuche, vom Holz ausgehend ein genügend verdauliches Futter herzustellen, haben wir schon im vorigen Kapitel gesprochen, und angeführt, daß hierzu ein sehr großer Prozentsatz an Ätznatron von nicht weniger als 25% nötig ist. Im Prinzip

ist gegen die Herstellung eines hochverdaulichen Futters aus Holz nichts einzuwenden, da die reine Sulfitcellulose und Natroncellulose durchaus den Verdaulichkeitsgrad der Rohfaser im aufgeschlossenen Kraftstroh besitzt[1]). Nur ist das Verfahren zur Herstellung von Sulfitcellulose im allgemeinen für diesen Zweck zu kostspielig; in dem holzreichen und stroharmen Schweden ist jedoch Sulfitcellulose während des Krieges im großen Maßstabe verfüttert worden.

Fragen wir uns, wie es kommt, daß das Holz beim Aufschluß so viel mehr Natronlauge als das Stroh in Anspruch nimmt, so gelangen wir zu der folgenden Anschauung: einmal befindet sich die Ligninsubstanz im Holz nicht mehr in Gestalt einer in Soda löslichen Ligninsäure. Das Fortschreiten des Inkrustierungsprozesses muß es mit sich gebracht haben, daß die freie Säuregruppe in der Ligninsäure durch einen Veresterungsprozeß geschützt worden ist. Dieser Ester muß erst verseift werden, ehe die Ligninsubstanz in Lösung gehen kann; hierzu ist starke Natronlauge und hoher Druck erforderlich, welch beide Einflüsse es mit sich bringen, daß gleichzeitig mit der Verseifung auch die Abspaltung von Acetylgruppen aus dem Molekül der Ligninsubstanz erfolgt, von der wir auch bei der Ligninsäure gesprochen haben, die aber hier erst nach der Lösung zu erfolgen braucht. Diese Unlöslichkeit des Holzlignins in Alkalien bringt es mit sich, daß während der Löslichmachung durch Umwandlung in die Ligninsäure ein bedeutender Anteil der Natronlauge durch die abgespaltene Essigsäure neutralisiert wird. Da nun aber die Verseifung des Holzlignins zur Ligninsäure nur von einer verhältnismäßig konzentrierten Natronlauge erreicht werden kann, so erfordert eben der Holzaufschluß einen sehr hohen Prozentsatz des Holzes an wirksamem Alkali[2]).

Wie wir wissen, erleidet die Cellulose selbst durch die Einwirkung von Alkalien eine Umwandlung in die sogenannte Hydratcellulose. Von vornherein war der Gedanke nicht von der Hand zu weisen, daß der Eingriff der Natronlauge in das Molekül der Cellulose ein derartig tiefgreifender ist, daß sie auf diese Weise von den Cellulosebakterien leichter angreifbar und dadurch leichter

[1]) G. Fingerling, Landwirtsch. Versuchsstation **98**, 147 [1918].

[2]) Diese Anschauung verdanken wir dem Gedankenaustausch mit Herrn Geheimrat Semmler.

verdaulich wird, daß also wenigstens ein Teil der Wirksamkeit des Aufschlusses durch Alkalien auf einen derartigen Vorgang zurückzuführen sei. Diesem Gedankengang wurde in einer Experimentalarbeit nachgegangen, bei welcher zum erstenmal die Gesamtanalyse nach dem früher beschriebenen Verfahren als experimentelles Hilfsmittel für Fütterungsversuche angewandt wurde[1]). Das Ergebnis dieser Versuche bei verschiedenen Tierarten, beim Hund, beim Hammel und beim Kaninchen war jedoch ein negatives, die mit Natronlauge vorbehandelte Cellulose wurde nicht besser verdaut, als der reine Sulfitzellstoff (Filtrierpapier).

Am Eingang dieses Kapitels haben wir schon einige Andeutungen über die Steigerung der Verdaulichkeit des Strohes durch den Alkaliaufschluß gemacht. Die ausgedehnte Anwendung des „Kraftstrohes", wie es von Colsman genannt wurde, während des Krieges, besonders in einer durch die Vermischung mit Melasse dem Vieh schmackhaft gemachten Form, nach dem Oexmanverfahren[2]) hat bewiesen, daß es sich hier um ein sehr nutzbringendes Futter handelt, das vornehmlich als energiespendendes Material für Zugvieh empfehlenswert ist, wenn das diesem Futter ja fehlende Eiweiß durch das Beifutter in ausreichender Weise ergänzt wird. Der Wert des Kraftstrohes ist durch zahlreiche praktische und wissenschaftliche Fütterungsversuche bewiesen worden. Naturgemäß ist die Verdaulichkeit in gewissen Grenzen von der Individualität der einzelnen Tiere abhängig. Wir begnügen uns, im folgenden eine Vergleichstabelle der Verdaulichkeit von nach den verschiedenen Verfahren aufgeschlossenem Stroh, die mit einer Ausnahme der Landwirtschaftlichen Versuchsstation in Leipzig-Möckern entstammt, anzuführen.

Im einzelnen sehen wir, daß sich die Verdaulichkeit der Rohfaser durch den Aufschluß außerordentlich steigern läßt, und daß sie sich durchschnittlich auf 80% hält, während in der Verdaulichkeit der stickstofffreien Extraktivstoffe weit größere Schwankungen vorhanden sind. Nach dem früher Gesagten erscheint dies durchaus natürlich, denn die Verdaulichkeit der stickstofffreien Extrakt-

[1]) Karl Thomas u. Hans Pringsheim, Archiv f. Anat. u. Physiol. (physiol. Abt.) Jg. 1918, S. 25.

[2]) Veröffentlichung des Preuß. Landwirtschaftsministeriums I. A. I. 3358.

Tabelle IX

ber den Gehalt und die Verdaulichkeit der Rohfaser, der N-freien Extraktstoffe und der organischen Substanz verschiedener Kraftstrohsorten.

	Rohfaser %	N-freie Extr.-Stoffe %	Organische Substanzen %	Lignin %	Nach Kellner berechn. Stärkewert[1])
Bei 5 Atm. Druck mit NaOH . . .	59,20 (85,79)	31,55 (67,39)	93,07 (—)	ca. 10	67,82
Offen mit 8 proz. NaOH gekocht .	61,85 (85,35)	30,72 (68,80)	94,21 (76,28)	ca. 12	68,67
Offen mit 8 proz. CaO gekocht . .	66,08 (78,56)	25,43 (45,47)	92,16 (68,90)	ca. 19,2	55,26
Bei 5 Atm. Druck mit 5,5 proz. CaO	59,02 (76,48)	27,73 (13,90)	90,24 (56,26)	ca. 25,6	40,93
Mit 8 proz. Natron nach Beckmann:			Fett		
3 Stunden . . .	55,32 (76,61)	37,14 (58,79)	1,25 (88,82)	ca. 18	58,83
6 „ . . .	58,32 (79,78)	31,10 (57,28)	1,41 (89,76)	ca. 16,5	59,92
12 „ . . .	56,98 (78,86)	36,77 (63,55)	1,34 (84,76)	ca. —	63,50
3 Tage	60,19 (70,36)	33,11 (79,59)	1,93 (69,01)	ca. 14	60,89

Die eingeklammerten Zahlen geben die Verdaulichkeit in Prozenten der eingeführten Substanz.

stoffe steht im umgekehrten Verhältnis zu dem im Kraftstroh noch vorhandenen Lignin, welches ja durch die verschiedenen Verfahren verschieden stark herausgelöst wird. Wir haben gesehen, daß der Kalkaufschluß in dieser Beziehung weniger leistet als der Aufschluß mit Natronlauge, und wir sehen aus der Tabelle, daß z. B. ein mit Kalk unter Druck aufgeschlossenes Stroh bei einem Ligningehalt von 25,6% nur eine Verdaulichkeit von 13,9% der stickstofffreien Extraktstoffe zeigt, daß ein mit Kalk ohne Druck aufgeschlossenes Stroh bei einem Ligningehalt von 19%

[1]) Fingerling, der sich z. Z. am meisten mit der Futtermittelberechnung befaßt, berechnet den Stärkewert des aufgeschlossenen Strohes, indem er den verdaulichen Teil der Rohfaser und der stickstofffreien Extraktstoffe als vollwertig annimmt, dagegen den unverdaulichen Teil der Rohfaser, der noch mit inkrustierenden Bestandteilen durchsetzt ist, nicht höher als im Naturstroh bewertet und diesen unverdaulichen Teil mit dem Faktor 0,58 in Abzug bringt.

schon eine Verdaulichkeit der stickstofffreien Extraktstoffe von 45,5% zu erreichen gestattete, während andererseits ein mit Natronlauge behandeltes Stroh bei einem Ligningehalt von nur 12% eine Verdaulichkeit der stickstofffreien Extraktstoffe in der Höhe von 68,8% ergab. Diese Ergebnisse beweisen unsere vorher erörterte Theorie: Trennung der Inkrusten von der Rohfaser wird durch Alkalien verhältnismäßig leicht erreicht, die Verdaulichkeit der Rohfaser steigt bald zu ihrem Maximum, die Verdaulichkeit der stickstofffreien Extraktstoffe und somit der gesamten organischen Substanz steht im direkten Verhältnis zur Herauslösung der Ligninsubstanz.

Am Ende des vorigen Kapitels haben wir gesagt, daß die Verhältnisse zur Beurteilung des Futterwertes von durch Natronlauge aufgeschlossenen rohfaserreichen Rauhfutterarten, im speziellen von Stroh allein auf Grund der chemischen Gesamtanalyse weit günstiger liegen als die bei dem ursprünglichen Rauhfutter. Bei natürlichen Rauhfutterarten gibt uns die Analyse keinen Anhalt über den qualitativen Grad der Inkrustation, keinen Fingerzeig somit für die Verdaulichkeit der Rohfaser. Bei durch Alkalien aufgeschlossenem Stroh ist die Rohfaser durchschnittlich bis zu 80% verdaulich gemacht. Diese Tatsache können wir der Beurteilung des Futterwertes eines aufgeschlossenen Strohes als hauptsächlichste Stütze zugrunde legen. Was uns dann noch fehlt, ist die Schätzung der Verdaulichkeit der stickstofffreien Extraktivstoffe, die, wie wir gesehen haben, im umgekehrten Verhältnis zum Ligningehalt steht. Ein Vergleich mit den Zahlen unserer Tabelle wird deshalb mit verhältnismäßiger Genauigkeit die Verdaulichkeit der stickstofffreien Extraktivstoffe und somit auch die der gesamten organischen Substanz zu schätzen gestatten. Bei all dem ist zu bedenken, daß der Fütterungsversuch mit einer Fehlerquelle von einigen Prozenten selbst an ein und demselben Tiere behaftet ist, daß die individuellen Unterschiede der einzelnen Tiere noch größer sind, und daß es deshalb einer Erweiterung unserer Tabelle bedürfen wird, bis wir unser Ziel: „Die Beurteilung der Verdaulichkeit beim aufgeschlossenen Stroh allein durch die Analyse" erreichen. Der Weg ist jedoch nach dem Gesagten gegeben.

Weit strittiger ist die Frage nach dem Stärkewert der verschiedenen Arten aufgeschlossenen Strohes im Vergleich zu dem

des Häcksels. Um ihn genau zu bestimmen, sind die umständlichen Respirationsversuche erforderlich, die unter dem Druck der Kriegsverhältnisse bisher nicht haben abgeschlossen werden können. Wir wollen deshalb auf Einzelheiten hier nicht eingehen, sondern nur sagen, daß der Stärkewert des Kraftstrohes auf 70 Einheiten gesteigert werden kann, während für gewöhnliches Winterhalmstroh ein Stärkewert von 10,5 angegeben wird. Selbst bei einem Substanzverlust bis zu 45% gewinnen wir daher beim Strohaufschluß noch ganz außerordentlich an Stärkewerten, abgesehen davon, daß bei der Futteraufnahme nur eine beschränkte Menge von rohfaserhaltigem Material bewältigt werden kann und deshalb große Mengen Stärkewerte nur im aufgeschlossenen Zustande zuführbar sind.

VI. Stärke und Glykogen: Vorkommen, Eigenschaften und chemischer Abbau.

Stärke.

Im Gegensatz zur Cellulose, welche die wichtigste Gerüstsubstanz der höheren Pflanzen darstellt, ist die Stärke vornehmlich als Reservematerial aufzufassen. Hierdurch ist jedoch ihre physiologische Funktion keineswegs erschöpft: denn die Stärke gewinnt eine ganz besondere Bedeutung dadurch, daß sie das erste nachweisbare Kohlensäureassimilationsprodukt im Chloroplasten der grünen Pflanzen ist[1]), wenn sie nicht in seltenen Fällen als Endprodukt der Assimilation durch andere Kohlenhydrate, wie Traubenzucker, Fruchtzucker, Rohrzucker, Inulin oder andere vertreten wird.

Wir müssen beim Assimilationsprozeß zwei Hauptstufen unterscheiden: einerseits die Reduktion der Kohlensäure und die Vereinigung der dabei gebildeten Produkte zum Zucker, voraussichtlich zum Traubenzucker, und andererseits die Kondensation des

[1]) Die Photosynthese kann hier nicht ausführlich behandelt werden. Wir verweisen auf Czapek, Biochemie der Pflanzen Bd. I, S. 506 [1913], und die neuesten Arbeiten von Willstätter und Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin, Julius Springer, 1918.

Zuckers zur Stärke. Uns kann hier nur die zweite Stufe interessieren. Die Blätter der Pflanzen sind nun, wie an zahlreichen Beispielen bewiesen wurde, imstande, nicht nur aus ihren Autoassimilaten, sondern auch aus künstlich zugeführten Stoffen Stärke zu bilden, sei es, daß die Zufuhr durch die Wurzel oder direkt an abgeschnittenen Blättern erfolgt. Eine derartige Stärkebildung im Dunkeln ließ sich an den grünen Trieben beobachten, sobald 1% Glucose, 0,5% Glycerin, 0,5% Rohrzucker oder 1% lösliche Stärke durch die Wurzel dargereicht wurde. Negative Resultate sollen mit Dextrin, Glykogen, Humusextrakt und verschiedenen anderen organischen Verbindungen erzielt worden sein. Jedoch haftet diesen Angaben eine gewisse Unsicherheit durch die große Schwierigkeit an, die die völlige Ausschließung mikrobieller Verunreinigung bei der Züchtung ganzer Pflanzen in organischen Nährmedien verursacht. Bei abgetrennten Blättern lassen sich zuverlässige Versuche mit größerer Sicherheit erreichen. So trat Stärkebildung mit Glucose, Fructose, Galaktose und Mannose, und mit Maltose ein, während Milchzucker und Raffinose in einzelnen Fällen versagten. Auch Alkohole, wie Mannit, Dulcit, Sorbit und Adonit, erwiesen sich bei besonderen Pflanzengattungen als geeignet[1]).

Ein genauer systematischer Vergleich der zur Stärkebildung in Blättern geeigneten Substanzen in Beziehung zu ihrer chemischen Konstitution steht noch aus; er wäre besonders als Analogie der ausführlicher bearbeiteten Frage der Glykogenbildung im tierischen Organismus, auf die wir noch zu sprechen kommen, von Wert.

Eins ist jedenfalls schon jetzt sicher, daß die Pflanze in ihren Organen über ein außerordentlich ausgebildetes wechselseitiges Umformungsvermögen chemisch verschiedener Verbindungen verfügt. Ein derartiger Fall tritt uns auch beim Süßwerden der Kartoffelknolle unter dem Einfluß niederer Temperaturen entgegen. Unterhalb 4° bildet die Kartoffel bekanntlich einen Teil ihrer Stärke in Rohrzucker um. Die Bedingung für diese Umwandlung ist erstens, Abbau der Stärke zur Glucose, Umwandlung eines Teiles der Glucose in Fructose und Kondensation dieser beiden Mono-Saccharide zum Rohrzucker. Und dieser ganze Vor-

[1]) Einzelheiten bei Czapek, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., Bd. I, S. 499.

gang kann bei Wärmezufuhr wieder rückwärts durchlaufen und der Rohrzucker wieder in Stärke umgewandelt werden.

Vom Chloroplasten aus wandert die Stärke in die verschiedenen Teile des Pflanzenkörpers, um je nach Bedarf einer direkten Verbrennung als Kohlenstoffenergiematerial zugeführt oder als Reservematerial für die Pflanze selbst oder deren Vermehrungsorgane abgelagert zu werden. Man unterscheidet deshalb

1. die autochthone Stärke, welche in den Chlorophyllkörnern als Assimilationsprodukt entsteht,
2. die Stärke als Reservesubstanz, welche aus der autochthonen Stärke durch Auflösung und Wiederbildung in gewissen Speicherorganen sich anhäuft und
3. die transitorische Stärke, welche sich aus den wandernden Lösungsprodukten je nach Bedarf auf dem Wege von den Chlorophyllkörnern bis zu den Reservestoffbehältern bildet.

Schon aus diesen Bemerkungen ist ersichtlich, daß die Stärke im Gegensatze zur Cellulose ein sehr viel labilerer Körper sein muß. Während die echte Cellulose an derjenigen Stelle eines Pflanzenkörpers, an der sie einmal gebildet war, bis zum Tode der Pflanze verharrt, kann die Stärke durch der Pflanze zur Verfügung stehende Abbaufermente leicht gelöst werden. Die Wirkungsweise dieser Fermente ist uns in den großen Grundzügen bekannt, und wir werden sie im nächsten Kapitel behandeln. Im Gegensatze dazu ist die Wiederbildung der Stärke und ihre Ablagerung in den Reservestoffbehältern ein für uns noch dunkler Vorgang, der gewiß manche Analoga mit den letzten Phasen des Prozesses der Stärkebildung im Chlorophyllkorn aufweist. Aus dem Gesagten kann auch schon der Schluß gezogen werden, daß auch die Zersetzung der Stärke außerhalb des pflanzlichen Körpers, z. B. nach dem Tode der Pflanze, mit viel größerer Leichtigkeit und Schnelligkeit vor sich gehen wird, als die der Cellulose, und daß auch die Ausnutzung der Stärke im tierischen Organismus, welchem kräftige stärkelösende Fermente in verschiedenen Organen zur Verfügung stehen, leichter erfolgen wird, als die der nur von Mikroorganismen lösbaren Cellulose.

Die Stärke ist im Pflanzenreiche außerordentlich verbreitet, besonders in den Samen und den unterirdischen Speicherorganen häuft sie sich an. Bei reichlichem Stärkegehalt kann ihre Menge

bis zu 80%, ja mehr des Trockengewichtes betragen, während 60—70% die Regel ist, so wurde z. B.

im Maiskorn	80—85% Stärke	
in der europäischen Kartoffel	16—19% „	(25% Trockensubstanz)
im Weizen	53—70% „	
im Hafer	50—60% „	
in der Gerste	56—66% „	
im Roggen.	51—53% „	

gefunden[1]). Auch in den lebenden Parenchymzellen des Holzes der Bäume und Sträucher häuft sich die Stärke im Herbst an.

Die Stärkekörner lagern sich in Gestalt von geschichteten Sphärokrystallen ab, die nach den Untersuchungen von Arthur Meyer[2]) durch Apposition und nicht wie Nägeli annahm, durch Intussuszeption entstehen, so daß der morphologische Aufbau der Stärkekörner ein Ausdruck der Wachstumsgeschichte dieser Gebilde ist. Die Folge davon ist, daß die Form und Schichtung der Stärkekörner eine für verschiedene Pflanzen charakteristische Eigenschaft darstellt, so daß man die Herkunft einer Stärkesorte durch mikroskopische Prüfung bestimmen kann. Selbst gewisse Varietäten ein und derselben Pflanzenart können sich durch bestimmte Eigentümlichkeiten ihrer Stärkekörner unterscheiden, und Bastarde zwischen zwei Formen besitzen Mittelbildungen. Das Verhalten der Stärkekörner im Polarisationsmikroskop ist früher als eine Stütze für die krystallinische Natur der Grundelemente des Aufbaues der Amylumkörner angesprochen worden. Bei Kreuzstellung der beiden Nicols erscheint in jedem Korn ein orthogonales schwarzes Kreuz, dessen Arme mit den Schwingungsrichtungen in den Nicols zusammenfallen. Diese zuletzt noch von A. Meyer verteidigte Anschauung der krystallinischen Natur des Stärkekornes muß jedoch aufgegeben werden, da auch kolloide Gel-Aggregate, in welchen sich die Spannungsverhältnisse symmetrisch verhalten, im Polarisationsmikroskop das gleiche Bild ergeben.

Die Darstellung reiner Stärke kann unter Umständen im La-

[1]) Eine Zusammenstellung des Stärkegehaltes verschiedener Pflanzen findet sich im Biochemischen Handlexikon **2**, 117 [1911], Ergänzungsband 1914, S. 27.

[2]) Untersuchungen über Stärkekörner. Jena 1895, S. 156.

boratorium mit Schwierigkeiten und großem Substanzverluste verbunden sein. Doch stellt die Technik verschiedene Stärkearten in einer für die meisten Versuche ausreichenden Reinheit zur Verfügung[1]); sie enthält bei einem durchschnittlichen Wassergehalt von 14—19% als Verunreinigungen nur etwa $^1/_2$—2% stickstoffhaltige Substanzen und 0,2—0,4% Asche, welche der Stärke außerordentlich schwer zu entziehen ist. So scheint ein gewisser Gehalt an Phosphor, welcher in dem inneren Kern des Stärkekornes größer ist, als in den Außenschichten, ein integrer Bestandteil der Stärke zu sein; Kartoffelstärke enthält z. B. auf 100 g 0,14—0,23 g P_2O_5. Zur Reinigung der Handelsstärke läßt man 1proz., vorher während 2—3 Stunden auf 130° erhitzten Stärkekleister gefrieren. Beim Schmelzen scheidet sich die Hauptmenge der Stärke als flockiger Bodensatz ab, während die Verunreinigungen gelöst bleiben. Diese Operation wiederholt man drei- bis fünfmal, nur mit dem Unterschiede, daß man dann nur im Wasserbade und nicht unter Druck löst[2]).

Lufttrockene Stärke gibt ihr Wasser erst bei 130° her, nicht ohne daß jedoch schon eine gewisse Zersetzung stattfindet. Beim trockenen Erhitzen beginnt sie sich bei 150—160° gelb zu färben, wobei sich schon im Wasser lösliche Produkte, zuerst lösliche Stärke, dann Dextrine bilden. So wird beim Rösten, in Gegenwart geringer Säuremengen, das technische Dextrin hergestellt, das als Klebstoff und für andere Zwecke Verwendung findet.

Säuren spalten die Stärke in der Hitze quantitativ in Traubenzucker; dieser Abbau geht schon mit verdünnten Säuren verhältnismäßig leicht, und jedenfalls außerordentlich viel leichter als der der Cellulose vor sich. So bildet z. B. eine 2proz. Salzsäurelösung schon nach $1^1/_2$ Stunden in der Hitze 95% und eine 10proz. Lösung bereits nach 2 Minuten 92,6% Glucose. Am Anfang erfolgt die Hydrolyse durch Säuren schneller als am Ende und die Menge des gebildeten Zuckers ist etwa proportional der Einwirkungsdauer, bis etwa die Hälfte der Stärke umgewandelt ist. Die Umsetzung wächst mit der Temperatur und der Konzentration der Säuren, und folgt den Gesetzen des chemischen

[1]) Vgl. O. Herzog, Chem. Technologie der organischen Verbindungen. Heidelberg 1912, S. 168.

[2]) Malfitano u. Moschhoff, Compt. rend. **150**, 710 [1910]; **151**, 817 [1910].

Gleichgewichts. Als Zwischenprodukte treten Dextrine auf, auf welche wir im VII. Kapitel zurückkommen. Durch die Einwirkung kalter Mineralsäuren wird lösliche Stärke hergestellt, welche als Indicator für die Jodtitration in den Handel gebracht wird. Der Abbau der Stärke durch Kochen mit Säuren hat große technische Bedeutung, da auf diese Weise der Stärkezucker hergestellt wird, welcher meist in Form eines wasserhellen gebleichten Syrups in den Handel gelangt. Besonders bedeutungsvoll ist seine Herstellung in Amerika aus dem Mais geworden, wo auch krystallisierte Glucose im großen Fabrikbetriebe gewonnen wird. Der Stärkezucker findet besonders Verwendung zur Herstellung von Bonbons, zur Konservierung von Früchten, als Honigersatz und als alkoholliefernder Zusatz zum Biere, soweit letzteres nicht, wie in Deutschland, durch die Gesetzgebung behindert wird.

Das Verhalten der Stärke gegen Alkalien ist noch nicht sehr eingehend untersucht. Schwache Alkalilaugen verwandeln die Stärke in die wasserlösliche Form, stärkere Laugen hydrolysieren zuerst ähnlich wie die Säuren, sie bewirken jedoch bald eine Zersetzung der gegenüber Alkalien sehr empfindlichen Zucker.

Oxydationsmittel, wie Wasserstoffsuperoxyd, Salpetersäure, Bromwasser, alkalische Brom- oder Chlorlaugen wirken zuerst hydrolysierend und dann erst oxydierend. Die naturgemäße Folge ist, daß man mit ihrer Hilfe im allgemeinen die gleichen Oxydationsprodukte wie aus dem Traubenzucker gewinnt; so liefert z. B. die Salpetersäure Zuckersäure und Bromwasser Gluconsäure.

Bei weitem am interessantesten ist das Verhalten der Stärke gegenüber Wasser; in kaltem Wasser ist die Stärke unlöslich, in der Wärme bildet sich unter Quellung, Trennung der verschiedenen Schichten und schließlichem Platzen des Kornes der Stärkekleister. Am besten stellt man sich einen homogenen Stärkekleister ohne Knotenbildung so her, daß man mit ein wenig Wasser angerührte Stärke unter gutem Rühren in warmes Wasser von entsprechender Temperatur eintropfen läßt. Diese Temperatur muß bei verschiedenen Stärkesorten verschieden hoch gewählt werden; die Verkleisterungstemperatur von Reisstärke liegt bei 72°, von Maisstärke bei 68°, von Roggenstärke bei 55°, von Weizenstärke bei 62° und von Kartoffelstärke bei 72°. Zu hohe Temperatur ist im allgemeinen ungünstig, so erfolgt z. B. beim Ein-

tragen der Stärkeaufschwemmungen in kochendes Wasser immer Klumpenbildung; im allgemeinen ist es am bequemsten, die Stärke in Wasser einzutragen, welches auf einem gut siedenden Wasserbade warm erhalten wird.

Schon älteren Forschern, z. B. Nägeli, war bekannt, daß die Stärke aus zwei verschiedenen Substanzen besteht, von denen die eine die Hüllsubstanz des Stärkekornes und die andere seinen Inhalt bildet. Arthur Meyer hat diese in seinem Buche über die Stärke eingehend beschrieben. Man hat diese beiden Körper nacheinander mit verschiedenen Namen bezeichnet, Arthur Meyer hat sie z. B. α- und β-Amylose genannt. Am eingehendsten sind diese Verhältnisse von Maquenne untersucht worden, der die Hüllsubstanz als „Amylopektin" und die Inhaltssubstanz als „Amylose" bezeichnete. Wir wollen uns an diese Namengebung halten und die Maquennesche Anschauung hier darlegen, nicht ohne jedoch darauf hinzuweisen, daß auch sie nicht ohne Widerspruch geblieben ist.

Nach den Anschauungen Maquennes ist das Amylopektin für die Kleisterbildung allein verantwortlich. Der Kleister besteht demnach aus vollkommen gelöster Amylose, welche durch das kolloidal gelöste Amylopektin verdickt wird[1]). Maquenne nimmt an, daß 15—20% der Stärke aus Amylopektin und 80—85% aus der Amylose besteht. Nach seinen Angaben wird nur die Amylose durch Jod blau gefärbt, während das Amylopektin ungefärbt bleiben soll; doch bestehen in bezug auf diesen Punkt gewisse Widersprüche, da nach der Angabe verschiedener Forscher auch das Amylopektin eine Jodfärbung zeigt.

Beim Stehen eines Stärkekleisters in der Kälte findet nun die sogenannte Rückbildung statt, welche auf einer körnigen Ausscheidung der Amylose beruht, die hierbei ähnliche Aggregate wie Stärke bildet. Deshalb wurde die rückgebildete Amylose auch „künstliche Stärke" genannt. Es handelt sich hierbei um einen umkehrbaren Vorgang, welcher durch höhere Temperaturen von 60° aufwärts verhindert wird und der durch ein im Malz vorhandenes Ferment, die Amylokoagulase, beschleunigt werden soll, worauf wir im VI. Kapitel zurückkommen. Eins ist jedenfalls sicher, daß das Amylopektin die Rückbildung verzögert. Zur Darstellung der Amylose läßt man daher einen 8proz.

[1]) Maquenne, Bull. de la soc. chim. (3), **35**, I—XV [1906].

Stärkekleister eine Woche lang sich zurückbilden und behandelt ihn dann bei niederer Temperatur von 56° mit Malzauszug, wobei das Amylopektin und ein Teil der Amylose verzuckert werden. Die so gewonnene und abfiltrierte Amylose wird dann in heißem Wasser bei 120° gelöst, nach der Rückbildung wieder mit Malzauszug behandelt und dieses Verfahren ein zweites Mal wiederholt, wobei man 10% der Stärke als Amylose erhält[1]). Zur Darstellung des Amylopektins verfährt man nach den Angaben von Gatin-Gruzewska[2]). Man trägt z. B. 10 g Stärke in 500 ccm 1 proz. Natronlauge unter Schütteln ein und setzt nochmal 500 ccm Wasser zu; hierdurch quillt die Kornumhüllung auf und wird zum Platzen gebracht. Nach dem Neutralisieren mit Essigsäure und Zusatz von einem Liter Wasser setzen sich die geschrumpften Amylopektinhäute nach 24 Stunden am Boden des Gefäßes ab. Am besten können sie durch Zentrifugieren abgetrennt werden. Die Amylose befindet sich dann in der wässerigen Flüssigkeit. Im Gegensatze zu den Angaben von Maquenne werden so 40—45% der Stärke an Amylopektin gewonnen, welches allerdings durch Jod noch violett gefärbt wird, was Maquenne selbst auf die Gegenwart geringer Amylosenmengen zurückführt. Allerdings macht Maquenne auch die Angabe[3]), daß es sich bei dieser Jodfärbung um Übergangskörper zwischen der Amylose und dem Amylopektin handeln könne, da er ja das Amylopektin überhaupt als eine höhere Kondensationsstufe der Amylose anspricht. Das so hergestellte Amylopektin gibt dann tatsächlich beim Erhitzen mit Wasser wieder einen Stärkekleister, während sich die Amylose ohne Kleisterbildung auflöst. Wird ein Stärkekleister auf höhere Temperaturen als 100° unter Druck z. B. auf 138° erhitzt, so erhält man eine homogene, nicht opalisierende Lösung, da hier schon eine Dextrinierung des Amylopektins eintritt, während die Fähigkeit der Amylose zur Rückbildung noch nicht vernichtet ist.

Im Gegensatz zu der früher vielfach vertretenen Ansicht, daß die Gegenwart von Jodwasserstoff zur Jodstärkereaktion nötig sei, führt man neuerdings[4]) die Blaufärbung der Stärke-

[1]) R. Roux, Bull. de la soc. chim. (3), **33**, 471 [1905].
[2]) Compt. rend. **146**, 540 [1908].
[3]) Compt. rend. **146**, 542 [1908].
[4]) Harrison, Zeitschr. f. Kolloidchemie **9**, 5 [1911].

lösung mit Jod auf die Bildung einer kolloidalen Jodlösung zurück, in welcher die Stärke die Rolle eines Schutzkolloids spielt. Aus diesem Grunde wird die Blaufärbung gehindert, einerseits durch die Gegenwart von Stoffen, welche das Jod in echte Lösung bringen, wie Alkalien und organische Lösungmittel für Jod, und andererseits durch andere Einflüsse, welche die Schutzwirkung der Stärke vermindern oder hemmen, z. B. Erwärmen.

Für den qualitativen Nachweis der Stärke kommt dementsprechend die charakteristische indigoblaue Färbung mit Jodlösung in Frage. Täuschungen lassen sich am besten dadurch vermeiden, daß diese Färbung beim Erwärmen verschwindet und nach der Abkühlung wieder auftritt.

Für die quantitative Bestimmung der Stärke sind zahlreiche und auf verschiedenen Prinzipien beruhende Verfahren angegeben worden[1]). Schon daraus kann der Schluß gezogen werden, daß die Bestimmung der Stärke besonders bei Gegenwart anderer Kohlenhydrate keine ganz einfache Sache ist; am schwierigsten wird sie bei Anwesenheit des der Stärke nahe verwandten Glykogens. Die Grundlagen, nach denen hier verfahren wird, bieten manches Interessante, weswegen sie hier erläutert werden sollen[2]). Eine ältere Methode von Maercker beruht darauf, daß man die Stärke durch Zusatz von Malzauszug in Lösung bringt, sie dann durch Kochen mit Salzsäure vollkommen hydrolysiert und die gebildete Glucose durch ihre Reduktionskraft gegenüber Fehlingscher Lösung bestimmt. Aus einer Tabelle ermittelt man dann die dem ausgeschiedenen Kupfer entsprechende Menge Stärke. Es ist klar, daß man bei Gegenwart anderer reduzierender Zucker zu hohe Werte erhalten muß. Aus diesem Grunde bestimmt Lintner in der Lösung gleichzeitig die Pentosane nach der früher erwähnten Tollensschen Phloroglucinmethode und zieht diese von dem gefundenen Stärkewert ab. Er kommt hierbei zu demselben Resultat, wenn er die mit Äther entfettete Substanz zuerst mit Malzauszug hydrolysiert oder wenn er direkt mit Salzsäure oder nach vorheriger Löslichmachung der Stärke,

[1]) Zusammengestellt von F. Schubert, Österreichisch-Ungarische Zeitschr. f. Zuckerindustrie u. Landwirtsch. **39**, 411 [1910]. Abgedruckt im Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden Bd. VI, S. 4 [1912].

[2]) Für die spezielle Ausführung vgl. Zemplén, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden Bd. VI, S. 3 [1912].

durch Behandeln mit Wasser unter Überdruck, mit Salzsäure invertiert. Die durch die Gegenwart von Pentosanen bedingte Fehlerquelle wird also unter der Voraussetzung ausgeschaltet, daß die gebildeten Pentosen praktisch das gleiche Reduktionsvermögen wie die Glucose zeigen. Da das bei der Arabinose und Xylose tatsächlich der Fall ist, und da diese beiden Pentosen in Naturprodukten hauptsächlich in Frage kommen, ist dieses Verfahren eins der zuverlässigsten.

Schwieriger zu handhaben, und gute Werte nur bei peinlicher Einhaltung der Vorschrift liefernd, ist die direkte Stärkebestimmungsmethode von Baumert und Bode, welche auf der Unlöslichkeit der Stärke in verdünntem, etwa 60 proz. Alkohol beruht; doch hat dieses Verfahren den Vorteil, daß es in gewissen Abänderungen auch in Gegenwart von großen Mengen Proteinsubstanz und in einer anderen Modifikation bei gleichzeitiger Anwesenheit von Glykogen Anwendung finden kann. Hier wird die Stärke in der feingesiebten Substanz mit Wasser unter Überdruck in Lösung gebracht und dann bei Gegenwart geringer Mengen von Natronlauge mit Alkohol wieder ausgefällt, auf einem Asbestfilterrohr gesammelt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Nach der Veraschung ermittelt man auf diese Weise den Stärkegehalt. Die Bestimmungsmethode in Gegenwart von Glykogen beruht auf der Löslichkeit dieses Polysaccharides in hochprozentigem Alkohol, in welchem die Stärke unlöslich ist.

Auch durch Polarisation kann man nach einem ebenfalls von Lintner angegebenen Verfahren die Stärke dadurch bestimmen, daß Gersten-, Roggen-, Weizen-, Mais-, Reis- und Kartoffelstärke, in der Kälte durch Salzsäure in Lösung gebracht, nach 30 Minuten ein spezifisches Drehungsvermögen von durchschnittlich 203° zeigen. Wenn man die so gelöste Stärke durch Zugabe von Phosphorwolframsäure von gleichzeitig vorhandenen Eiweißstoffen befreit, so erhält man blanke Filtrate, deren Drehung man im Polarisationsapparat mit Sicherheit ermitteln kann.

Zum Schluß sei noch eine physiologische Methode erwähnt, welche darauf beruht, daß die vorher verkleisterte Stärke mit Hilfe eines verzuckernden Pilzes in gärungsfähigen Zucker umgewandelt wird, welcher dann durch Hefe vergoren, eine bestimmte Alkoholmenge liefert. Aus dieser kann man auf die vorhandene Stärkemenge zurückrechnen.

Zusammenfassend läßt sich wohl sagen, daß für rohere Zwecke das Maerckersche Verfahren, für feinere dessen Modifikation nach Lintner angewandt zu werden verdient, mit denen noch am ehesten das Lintnersche Polarisationsverfahren in Konkurrenz zu treten bestimmt ist. Die direkte Stärkebestimmungsmethode wird man wohl nur dann anwenden, wenn man durch die Gegenwart großer Proteinmengen oder durch die Anwesenheit von Glykogen dazu gezwungen ist.

Glykogen.

Das im Jahre 1856 von Claude Bernard und V. Henzen entdeckte Glykogen kann gewissermassen als tierische Stärke bezeichnet werden, da es im Tierreich außerordentlich verbreitet ist und hier die Rolle des Kohlenstoffreservematerials übernimmt; es fehlt fast in keiner tierischen Zelle, häuft sich am meisten in der Leber an, die bis zu 18% ihres Gewichtes an Glykogen enthalten kann. Nächst der Leber findet es sich am meisten in den Muskeln[1]). Auch bei kaltblütigen Tieren ist es weitverbreitet; besonders eingehend ist sein Vorkommen unter verschiedenen Lebenszuständen im Körper der Frösche untersucht worden. Auch niedere Tiere enthalten beträchtliche Mengen an Glykogen: so ist auffallend, daß in den Austern bis 10% der Trockensubstanz Glykogen enthalten sein kann.

Aber auch in pflanzlichen Organismen, besonders in verschiedenen Pilzen, wie Champignons, Hutpilzen und anderen, ist das Glykogen aufgefunden worden. Eine besonders bedeutsame Rolle spielt es in der Hefezelle, welche mehr als 32% ihres Trockengewichtes an Glykogen enthalten kann, das auch hier als Reservematerial bei starker Zuckerernährung aufgestapelt wird.

Das tierische wie das pflanzliche Glykogen ist ein weißes amorphes Pulver, welches sich in Wasser, wenn auch nicht wie Stärke zu einem Kleister, so doch auch kolloidal zu einer opalescierenden weißen Flüssigkeit löst, die Fehlingscher Lösung gegenüber ebensowenig wie gelöste Stärke reduzierende Eigenschaften besitzt. Auch mit Jod gibt es eine ebenfalls beim Erwärmen verblassende und beim Abkühlen wieder zurückkehrende Färbung,

[1]) Eingehende Angaben über das Vorkommen des Glykogens in Abderhaldens Biochemischem Handlexikon Bd. II, S. 256 [1911]. Verlag von Julius Springer, Berlin.

welche rötlichbraun ist und etwa der gewisser Dextrine entspricht. Ob daraus der Schluß gezogen werden kann, daß sein Molekulargewicht niedriger als das der Stärke ist und etwa dem der sich mit Jod rotbraun färbenden Dextrine entspricht, muß als hypothetisch hingestellt werden.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_6H_{10}O_5)x$; beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es, ebenso wie die Stärke, leicht quantitativ in Traubenzucker aufgespalten. Bemerkenswert ist die außerordentliche Resistenz gegenüber Alkalien, besonders auch gegenüber konzentrierter Kalilauge, wovon wir als analytischem Hilfsmittel Gebrauch machen. Bei der Oxydation verhält es sich ganz ebenso wie die Stärke, d. h. es liefert im allgemeinen die Oxydationsprodukte des Traubenzuckers; seine sonstigen Derivate, wie z. B. die Acetylprodukte, die Nitro- und die Benzoylprodukte sind noch verhältnismäßig wenig untersucht.

Die spezifische Drehung des tierischen Glykogens in ganz reinem Zustande wird zu $+196{,}57°$ angegeben[1]), die des Hefeglykogens wurde zu $+198{,}9°$ gefunden, eine Übereinstimmung, die auf eine Identität des tierischen und des pflanzlichen Glykogens hindeutet.

Wir haben am Anfang dieses Kapitels gesehen, daß die Blätter der Pflanzen die Fähigkeit besitzen, aus verschiedenen chemischen Verbindungen, besonders aus Zuckerarten Stärke zu bilden. Diese Form der Stärkebildung ist jedoch bei den Pflanzen naturgemäß nicht die übliche, sie wird ihnen nur unter Ausschaltung der Kohlensäureassimilation in künstlichen Versuchen aufgezwungen. Anders liegen die Verhältnisse natürlich bei der Bildung des Glykogens im tierischen Organismus. Die Frage der Glykogenbildung ist eingehend studiert worden, da sie, besonders auch bei pathologischen Zuständen medizinisches Interesse besitzt: die naturgemäßeste Form der Glykogenbildung ist selbstverständlich die aus Zuckern, wofür vor allem die Stärke und ihre Abbauprodukte in Frage kommen. Die Bildung des Glykogens aus den Zucker-Alkoholen und den dazu gehörigen Säuren ist noch ebenso umstritten, wie die aus Pentosen. Aus Inulin wird es nur in beschränktem Maße gebildet, weshalb dieses Polysaccharid für die Ernährung der Diabetiker in Frage kommt.

[1]) Gatin-Gruzewska, Archiv f. d. ges. Physiol. **102**, 569 [1904].

Die Frage, ob Glykogen auch aus Fett gebildet werden kann, hat die medizinische Chemie in umfangreicher Weise beschäftigt; bisher hat man sich bezüglich ihrer Beantwortung nicht einigen können, mit Sicherheit scheint nur festzustehen, daß es in gewissen schweren Fällen von Diabetes bei Fettnahrung zur Zuckerausscheidung gekommen sein soll. Am Diabetiker konnte auch bewiesen werden, daß Glykogen auch aus Eiweiß gebildet werden kann; was die Eiweißabbauprodukte angeht, so ist Leucin als Ausgangssubstanz für die Glykogenbildung noch strittig, während für das Alanin etwas sicherere Beweise vorliegen. Dieses wichtige Gebiet ist auch auf kaltblütige Tiere übertragen worden; so tritt im Körper der Weinbergschnecke nach Verfütterung von Glucose, Galaktose, Mannose, Lactose u. a. Glykogen auf, während der Glycerinaldehyd bei der Schildkröte als Glykogenbildner diente.

Zur Darstellung[1]) des Glykogens empfiehlt es sich, die Leber von Hunden zu nehmen, welche auf Glykogen gemästet worden sind, und bei denen die Trockensubstanz der Leber zu ungefähr zwei Dritteln aus Glykogen besteht. Das Prinzip der Methode beruht darauf, daß das Filtrat der mit heißem Wasser ausgezogenen zerkleinerten Leber mit einem Gemisch von 10 proz. Jodkaliumlösung, 60 proz. Kalilauge und 96 proz. Alkohol versetzt wird. Das ausgefällte Glykogen reinigt man nach dem Waschen mit einem Jodkalium-Kalilauge-Alkoholgemisch durch erneutes Ausfällen mit der oben angegebenen Mischung aus seiner wässerigen Lösung. Dann wird das Präparat zur Beseitigung des Jodkaliums und der Kalilauge aus seiner wässerigen Lösung mit 96 proz. Alkohol gefällt und nach dem Waschen mit Alkohol eine Stunde lang mit einer kleineren Menge 30 proz. Kalilauge erhitzt; nach mehrfacher derartiger Behandlung wird in wässeriger Lösung mit Essigsäure neutralisiert und diese durch mehrfaches Ausfällen mit Alkohol aus der wässerigen Lösung entfernt.

Ein neueres Verfahren aus dem Pflügerschen Institut[2]) ist wesentlich einfacher; es beruht ebenfalls auf der Unzersetzbarkeit des Glykogens durch Kalilauge und besteht im wesentlichen in einer Reinigung durch Waschen und Ausfällen mit Alkohol. Um den noch beim Glykogen verbleibenden Farbstoff ganz zu ent-

[1]) Vgl. E. Pflüger, Das Glykogen. 2. Aufl. 1905, S. 29. — Schöndorff, Archiv f. d. ges. Physiol. **99**, 201 [1903].

[2]) W. Grebe, Archiv f. d. ges. Physiol. **121**, 609 [1908].

fernen, wird einmal zu je 150 ccm Glykogenlösung ein Zusatz von 2 ccm rauchender Salzsäure gemacht und nach mehrfacher Filtration durch Neutralisation eine Lösung von schneeweißem Glykogen erhalten.

Zum chemischen Nachweis des Glykogens bedient man sich der Färbung, welche es mit Jodlösung erfährt. Bei chemisch reinem Glykogen ist das Verschwinden dieser Braunfärbung beim Anwärmen und die Wiederkehr der Farbe beim Abkühlen allein schon genügend charakteristisch. Handelt es sich dagegen um neutrale Extrakte von Organen, welche Jod chemisch binden, so reinigt man das Glykogen durch Ausfällung mit einer Jodkalium-Kalilauge-Alkoholmischung[1]). Die quantitative Bestimmung des Glykogens beruht wiederum auf der von Pflüger festgestellten Tatsache, daß es mit Kalilauge beliebiger Konzentration beliebig lange gekocht werden kann, ohne daß es eine Spur von Zersetzung erleidet. Das zu untersuchende fein zerkleinerte Organ wird durch die Behandlung mit 60 proz. Kalilauge in der Hitze von noch vorhandenen glykogenzersetzenden Fermenten befreit und die verdünnte Kalilaugelösung mit Alkohol gefällt. Die weitere Reinigung besteht dann in der Entfernung der dem Glykogen noch anhaftenden Flocken und Farbstoffe durch Ausfällung mit etwas Salzsäure unter Zusatz einiger Kubikzentimeter konzentrierter Kochsalzlösung. Man erhält dann bei geschickter Handhabung der Methode sofort eine für die polarimetrische Bestimmung des Glykogens ausreichend farblose Flüssigkeit. Da man ihren Gehalt an Glykogen schon kennt, kann man zur Kontrolle den aus ihr bei der Hydrolyse entstehenden Zucker schnell noch durch die Reduktionsbestimmung gegenüber Fehlingscher Lösung feststellen.

[1]) Genauere Angaben bei Carl Grube, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden Bd. II, S. 157. Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien 1910.

VII. Stärke und Glykogen: Fermentativer und bakterieller Abbau.

Stärke.

Im Gegensatz zu dem rein fermentativen Abbau der Cellulose ist der der Stärke schon seit langem bekannt, hat er doch bei der Bereitung alkoholischer Getränke, vornehmlich der des Bieres schon seit Jahrhunderten Anwendung gefunden. Schon 1785 hat Irvine die Verzuckerung der Stärke durch Malz beobachtet, und im Jahre 1833 haben Payen und Persoz dem hier wirksamen Prinzip den Namen „Diastase" gegeben. Seit dieser Zeit ist diesem Vorgange von einer großen Zahl von Forschern eine Menge Arbeit gewidmet worden; trotzdem kann man heute noch nicht sagen, daß die fermentative Spaltung der Stärke definitiv geklärt oder auch nur die wichtigsten Phasen dieses Prozesses genügend durchforscht worden sind. Die Darstellung des fermentativen Stärkeabbaues ist demzufolge eine recht schwierige Aufgabe, besonders wenn man berücksichtigt, daß verschiedene Untersucher in sehr gründlichen Arbeiten zu widersprechenden Ergebnissen gekommen sind. Wir wollen deshalb versuchen, uns auf das Tatsächliche zu beschränken, besonders da eine kritische Sichtung der wichtigsten Arbeiten auf diesem Gebiete schon an anderer Stelle in vorzüglicher Weise versucht worden ist[1]).

Im Pflanzenreiche findet sich die Diastase überall da, wo die als Reservematerial abgelagerte Stärke zum Zwecke weiterer Verwendung mobilisiert werden soll, sie wird also z. B. dann gebildet, wenn ein Keimling sich mit Hilfe der Stärkeabbauprodukte ernähren muß, ehe die junge Pflanze in der Lage ist, mit Hilfe ihrer ersten Blätter Kohlensäure zu assimilieren und sich so das Kohlenstoffenergiematerial, wiederum in Gestalt von Stärke, selbst zu erzeugen. Besonders aktiv ist das Ferment im Gerstenmalz, und daher kommt es, daß dieses Material als stärkeverzuckerndes Mittel Verwendung findet, wenn der gebildete Zucker nachher, wie z. B. im Brennereigewerbe, durch Hefe zu Alkohol vergoren werden soll. Aber auch im Organismus der höheren

[1]) Carl Oppenheimer, Die Fermente. Bd. I, S. 274. Leipzig 1913.

Tiere spielt die Stärkeverzuckerung eine bedeutsame Rolle, denn die Stärke ist dasjenige Produkt, welches den Kohlenhydratbedarf des Menschen und der hochorganisierten Tiere vor allem zu decken bestimmt ist, soweit sie nicht, wie vor allem die Wiederkäuer, im Besitze der Fähigkeit zur Celluloseverdauung sind. Der Mensch z. B. nimmt die Stärke im Brot und in den Kartoffeln jedenfalls in viel reichlicherer Menge als irgendeine Zuckerart, wie etwa den Rohrzucker, zu sich. Ehe er jedoch imstande ist, die Stärke zu resorbieren, muß er sie, ebenso wie die Tiere mit ähnlich geartetem Verdauungstraktus, verzuckern. Hierzu stehen ihm nun stärkeabbauende Fermente, z. B. im Speichel, im Pankreassaft und im Darm zur Verfügung.

Schon die hier genannten Amylasen sind nicht gleichartig, denn das Optimum der Temperatur der Malzamylase liegt bei 50—60°, das der Speichelamylase bei 46° und das der Pankreasamylase bei 35—40°.

Der Stärkeabbau führt über gewisse Zwischenstufen, welche wir Dextrine zu nennen pflegen und die im allgemeinen nicht als einheitliche Produkte angesprochen werden können, schließlich zu einem Di-Saccharid der Maltose, für deren weitere Spaltung in zwei Moleküle Traubenzucker ein anderes Ferment, die Maltase, zur Verfügung steht; sie findet sich z. B. in der Hefe wie auch im Darmkanal der höheren Tiere und des Menschen.

Häufig ist die Anschauung vertreten worden, daß sich der Stärkeabbau vornehmlich in zwei Phasen vollzieht und daß demzufolge auch mindestens zwei Fermente für diese Wirkung zur Verfügung stehen, und in der Tat hat diese Auffassung eine gewisse Berechtigung. Jedenfalls müssen wir zwei verschiedene Vorgänge unterscheiden, nämlich einerseits die Verflüssigung der Stärke und andererseits die Verzuckerung. Wir können demzufolge von zwei Fermenten sprechen, einem, welches die Stärke zu den Dextrinen abbaut und das wir Amylase nennen können und einem anderen, das die Dextrine in Zucker umwandelt und das wir als Dextrinase bezeichnen. Jedoch laufen diese Prozesse ohne die Möglichkeit einer scharfen Trennung ineinander, und die Beurteilung dieser Vorgänge wird dadurch ganz besonders erschwert, daß wir im Grunde genommen keine einheitlichen Dextrine kennen und daß wir demzufolge auch nicht feststellen können, wo die Wirkung der Amylase aufhört und die der Dextrinase beginnt.

Einen Beweis für die Mitwirkung zweier Fermente hat Pottevin[1]) darin gesehen, daß man der Diastase durch 5 Minuten langes Erhitzen auf 80° die verzuckernde Wirkung nehmen kann, ohne die verflüssigende, deren Optimum bei 60—65° liegt, zu zerstören. Eine gewisse Beweiskraft für den Zweiphasenprozeß kommt auch der Beobachtung von Fraenkel und Hamburg[2]) zu, nach deren Angaben man die Diastase durch fraktionierte Dialyse in zwei Fermente, ein verflüssigendes und ein verzuckerndes, trennen kann, von denen nur das verzuckernde in das Dialysat übergeht.

Durch hohe Temperaturen wird das stärkeabbauende Ferment zerstört und allmählich vollkommen unwirksam gemacht. Jedoch wirkt sein Substrat, die Stärke, wie auch deren Abbauprodukte, die Dextrine, und die Maltose gegenüber der Hitzezerstörung schützend. Andererseits hemmen Stärkeabbauprodukte die diastatische Spaltung; so hört z. B. die verzuckernde Wirkung der Diastase bei gleichzeitiger Gegenwart von 15% Maltose und 10% Glucose auf, während hingegen Rohrzucker und Fructose überhaupt nicht hemmend wirken. Dextrine hemmen um so stärker, je näher sie dem Zucker in bezug auf reduzierende Eigenschaften stehen, dagegen bleiben die Verflüssigungseigenschaften der Diastase durch die Gegenwart von Zuckern unbeeinflußt. Durch Zucker wird also nur die Zuckerbildung gehemmt und auch nur dann, wenn die beim Stärkeabbau gebildeten Aldosen gegenwärtig sind[3]).

Im allgemeinen kann man sagen, daß alkalische Reaktion hemmend und saure Reaktion fördernd auf die Diastase wirkt. Das Optimum der sauren Reaktion liegt im allgemeinen bei dem Neutralpunkt gegenüber Methylorange, wobei die sekundären Phosphate des Malzauszuges gerade in primäre übergegangen sind. Auf Grund dieser Tatsache haben Maquenne und Roux[4]) die wichtige Beobachtung gemacht, daß durch Neutralisation des Malzauszuges nicht nur eine Beschleunigung der diastatischen Verzuckerung eintritt, sondern daß man den Abbau der Stärke bis nahezu 100% Maltose treiben kann, wenn man einen neutralen Stärkekleister mit einem Malzauszug versetzt, welcher zu

[1]) Annales de l'Inst. Pasteur **13**, 665 [1899].
[2]) Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. 8, 389 [1906].
[3]) Wohl u. Glimm, Biochem. Zeitschr. **27**, 349 [1910].
[4]) Compt. rend. **142**, 124 [1906].

$^1/_2$—$^2/_3$ seiner Alkalität mit Schwefel- oder Salzsäure neutralisiert wird. Man benutzt als Diastase einen Malzauszug, den man aus Malz durch einstündige Extraktion mit der zehnfachen Menge destillierten Wassers gewinnt und arbeitet bei 50°. Auf diese Weise ist es zum erstenmal gelungen, den sehr wichtigen Beweis zu führen, daß im Stärkemolekül in der Tat 100% Maltosereste enthalten sind. Man spricht hierbei von einer Aktivierung des Malzextraktes und hat später die Beobachtung gemacht[1]), daß bei langer Einwirkung von gewöhnlichem Malzextrakt auf Stärke eine Selbstaktivierung stattfindet und so nach und nach ebenfalls ein völliger Abbau bis zu 100% Maltose erfolgen kann. Schon nach zwei Stunden ist der Malzextrakt weit wirksamer als sofort nach der Filtration; läßt man den Malzextrakt eine Woche oder einen Monat bei gewöhnlicher Temperatur, durch die Gegenwart von Toluol gegen Infektion geschützt, stehen, so bildet er schon in 24 Stunden bei 50° 100—103% Maltose, während er am Anfang nur 90% gibt. Diese Erscheinung führt Maquenne darauf zurück, daß das Amylopektin von frischem Malz nicht angegriffen wird, während die Amylose sofort der Verzuckerung unterliegt. Diese Aktivierung der Diastase spielt auch bei der tierischen Verdauung eine Rolle, wenn der saure Magensaft mit dem aus der Bauchspeicheldrüse entleerten alkalischen Pankreassaft zusammentrifft.

Über die Zwischenprodukte der Stärkeverzuckerung herrscht, wie schon gesagt, noch große Unklarheit. Bei fortschreitender Einwirkung der Diastase nimmt die Intensität der Jodfärbung ab. Am Anfang erhält man eine sich mit Jod noch blaufärbende lösliche Stärke, welche man im allgemeinen nicht zu den Dextrinen rechnet. Man unterscheidet

1. Erythrodextrin, das sich mit Jod rötlichviolett färbt und durch Alkohol schon bei geringer Konzentration gefällt wird;
2. Achroodextrin, welches sich mit Jod nicht mehr färbt, aber durch Alkohol noch leicht fällbar ist;
3. Amylodextrin, das nur durch stärkeren Alkohol fällbar ist;
4. Maltodextrin, welches im Alkohol löslich ist.

Eine genaue Unterscheidung all dieser nicht krystallisierenden Produkte, die alle in Wasser leicht löslich sind und eine Rechts-

[1]) Maquenne, Bull. de la Soc. chim. I, 3, 35, I—XV [1906].

drehung zeigen, ist unmöglich. Auf einige Einzelheiten werden wir im nächsten Kapitel eingehen, wo wir die bisherigen Theorien über die Bildung der Dextrine kritisieren wollen. Bisher herrschten im allgemeinen zwei Auffassungen vor: die sogenannte Spaltungstheorie nach der die Stärke zuerst in Dextrine und diese nach und nach in Zucker übergeben und eine andere, derzufolge aus dem großen Stärkemolekül schon bei Beginn des Abbaues Zucker abgesprengt wird, wobei gleichzeitig Dextrine gebildet werden, welche dann ihr Molekül durch weitere Zuckerabsprengungen verkleinern, bis schließlich der ganze Abbau zum Zucker vollzogen ist.

Die Bestimmung der Wirkungskraft des diastatischen Fermentes kann entweder auf die Messung der gebildeten Spaltungsprodukte oder auf die Veränderung des Substrats begründet werden. Für den ersteren Zweck kommt vornehmlich die Feststellung der in einer bestimmten Zeit bei einer gewissen Stärkekonzentration gebildeten Menge reduzierenden Zuckers in Frage, eine Methode, die von Lintner[1]) angegeben wurde. Im zweiten Falle kommt neben der Messung der Viscosität, welche die fortschreitende Verflüssigung des Kleisters zu messen gestattet, vor allem eine Methode in Betracht, die auf dem Verschwinden der blauen Jodreaktion der Stärke beruht: man versetzt zu diesem Zweck eine 1proz. Stärkelösung mit absteigenden Mengen der zu untersuchenden Fermentlösung und prüft nach einer bestimmten Zeit, bei welcher Fermentmenge die Blaufärbung durch Jod gerade noch vorhanden ist. Am eingehendsten ist diese Methode von Wohlgemut[2]) ausgebildet worden. Man muß sich jedoch klar darüber sein, daß zwischen diesen beiden Prüfungsgrundlagen in Wahrheit ein prinzipieller Unterschied besteht, denn bei der Bestimmung der gebildeten Zuckermenge wird auch die saccharifizierende Kraft des Fermentes berücksichtigt, während das Verschwinden der Jodreaktion keine direkte Beziehung zur Menge des gebildeten Zuckers herstellt, man prüft also im ersteren Falle mehr auf das zuckerbildende, im letzteren Falle mehr auf das verflüssigende Agens in der Diastase.

Schon im vorigen Kapitel sprachen wir von der sogenannten Retrogradation oder Rückbildung des Stärkekleisters, die beim

[1]) Zeitschr. f. das ges. Brauwesen **31**, II, 421 [1908].

[2]) Biochem. Zeitschr. **9**, 1 [1908]. Grundriß der Fermentmethoden, S. 30. Julius Springer, Berlin 1913.

Stehen in der Kälte eintritt und welche sich durch die Ausflockung der „Amylose" kenntlich macht. Französische Forscher[1]) glauben, daß dieser Vorgang durch ein im Malzauszug immer vorhandenes, mit der Diastase vergemeinschaftetes, Ferment, die sogenannte Amylokoagulase, wesentlich beschleunigt werden kann. Es soll sich hier um ein gegen Hitze sehr wenig beständiges Ferment handeln, das bereits durch 5 Minuten langes Erhitzen auf 65° abgetötet werden soll, und welches seine Wirkung nur unterhalb 26° entfaltet. Jedoch sind diese Angaben nicht ohne Widerspruch geblieben, es handelt sich hier um einen reversiblen Vorgang der Stärkeverflüssigung, welcher auf nicht leicht zu durchschauenden Zustandsänderungen der kolloiden Lösung beruht, die durch die Gegenwart von Elektrolyten stark beeinflußt und jedenfalls beschleunigt werden. Es verlohnt jedoch, auf diese noch näher zu klärende Erscheinung hinzuweisen, und die Möglichkeit zu erwähnen, daß die Ausflockung eine Vorbereitung für die Verzuckerung sein kann, in ähnlicher Weise, wie bekanntlich die Labwirkung immer gemeinschaftlich mit der peptolytischen gefunden wird und durch die Koagulation die Peptolyse z. B. des Caseins vorbereitet.

Wir haben schon erwähnt, daß das amylolytische Ferment erst dann wirksam wird, wenn z. B. ein Keimling zur Mobilisierung der in ihm vorhandenen Stärke schreitet. Demzufolge erhält auch der Gerstenauszug im Gegensatze zum Malzauszug kein stärkeverzuckerndes Ferment. Am wirksamsten ist die Diastase im Grünmalz, welches nach der Quellung der Gerste und mehrtägigem Wachstum auf der Malztenne gewonnen wird; es findet Verwendung, wo es sich um einen möglichst energischen Abbau der Gerste handelt, wie z. B. in der Kartoffelbrennerei. Durch höhere Temperaturen wird der verzuckernde Anteil der Diastase geschädigt, der verflüssigende jedoch weniger stark berührt, weshalb man das Darrmalz immer da verwendet, wo es sich weniger um die Bildung von hohen Alkoholmengen als um die Herstellung einer Flüssigkeit mit geschmackliefernden Extraktstoffen handelt, wie z. B. bei der Bierbereitung. Alle diese durch die Praxis schon lange empirisch festgestellten Umstände können also auch wissenschaftlich begründet werden.

Auch unter den Mikroorganismen befinden sich zahl-

[1]) Fernbach u. Wolff, Annales de l'Inst. Pasteur 18, 165 [1904].

reiche Arten, die im Besitze eines stärkeverzuckernden Fermentes sind[1]). Doch bietet dieser Abbau kein wesentlich theoretisches Interesse. Verschiedene Bakterienarten sind dazu befähigt, die Stärke nach ihrer Aufspaltung in eine Buttersäuregärung zu versetzen, bei welcher der gebildete Zucker unter Abgabe von Gasen, wie Kohlensäure und Wasserstoff, in ein Gemisch von niedrigen Fettsäuren abgebaut wird. Man hat derartige Bakterien mit dem Namen Amylobakter bezeichnet und festgestellt, daß ihnen gleichzeitig die Fähigkeit zur Assimilation des atmosphärischen Stickstoffes zukommt. Auch unter den Schimmelpilzen befinden sich verschiedene Arten im Besitze amylolytischer Fermente; sehr energische Stärkeverzuckerer sind einzelne Mucorineenarten. Von dieser Eigenschaft hat die Gärungstechnik Gebrauch gemacht, welche nach einem besonderen Verfahren derartige Pilze an Stelle von grünem Malz verwendet, derart, daß die im Henze gedämpften und zerkleinerten Kartoffeln nach der Sterilisation mit Pilzen beimpft werden, die durch ihr Wachstum eine Verzuckerung der Kartoffelstärke vornehmen, ehe man die Gärung durch den Zusatz von Hefe einleitet. Diese Art der Spiritusherstellung ist zuerst in Frankreich von Calmette eingeführt worden und hat auch in Deutschland Verbreitung gefunden. Man bedient sich hierzu vornehmlich des nach dem französischen Forscher Roux bezeichneten Schimmelpilzes, des Mucor Rouxii, den man auch als Amylomyces Rouxii bezeichnet. Auch unter den Aspergillusarten finden sich starke Stärkeverzuckerer. Besonders wirksam ist der Aspergillus Oryzae, aus dem in der Technik ein stärkeverzuckerndes Trockenpräparat hergestellt wird, welches unter dem Namen „Taka-Diastase" in den Handel kommt, und das unter anderem auch für die quantitative Stärkebestimmung Verwendung findet.

Ein neuartiger Stärkeabbau ist zuerst im Jahre 1903 von Schardinger entdeckt worden, der zu ganz neuen und sehr interessanten Stärkeabbauprodukten geführt hat. Dieser Forscher hat einen Bacillus von besonderen Eigenschaften aufgefunden[2]), die nach zwei Richtungen gehen:

[1]) Vgl. Czapek, Biochemie der Pflanzen. Bd. I, S. 366. Gustav Fischer, Jena 1913.

[2]) F. Schardinger, Wiener klin. Wochenschr. 1904, Nr. 8; Centralbl. f. Bakt. u. Parasitenk., II. Abt., **14**, 772 [1905]; **19**, 161 [1907]; **22**, 98 [1909]; **29**, 188 [1911].

Erstens bildet er aus der Stärke nicht unbedeutende Mengen von Aceton und zweitens krystallisierende Polysaccharide, denen Schardinger zuerst den Namen „krystallisierte Dextrine" gegeben hat. Die Fähigkeit zur Acetonbildung ist selbst für die technische Darstellung dieses wichtigen Lösungsmittels, welches zugleich die Grundlage für die Herstellung von künstlichem Gummi bildet, ausgenutzt worden, doch erscheint es fraglich, ob diese Methode zur Herstellung von Aceton aus Kartoffeln mit dem neuerdings in die chemische Technik eingeführten Verfahren wird konkurrieren können, welches darauf beruht, das Acetylen in Acetaldehyd umzuwandeln, diesen zu Essigsäure zu oxydieren und aus der Essigsäure nach einem gleichfalls neuen katalytischen Verfahren Aceton zu gewinnen.

Uns muß hier mehr die Fähigkeit des von Schardinger „Bacillus macerans" genannten Bacteriums, aus der Stärke krystallisierte Polysaccharide zu bilden, interessieren. Zu ihrer Herstellung bereitet man sich einen sterilen 5 proz. Stärkekleister und beimpft ihn mit einer frischen Kultur des Bacillus macerans, die man am besten auf einem Kartoffelkeile herangezüchtet hat. Bei einer Temperatur von 48° findet bald eine Verflüssigung des Stärkekleisters, anfangs unter ziemlich starker Gasabgabe, statt. Bei einigen Stärkearten, z. B. bei Reis- und Maranthastärke, beobachtet man eine ziemlich starke Ausflockung einer noch nicht näher untersuchten, nicht krystallinischen Substanz. Die Gärung ist nach einigen Tagen vollendet, woraufhin man nach der Filtration etwa auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens eindampft. Die Abscheidung der krystallisierten Dextrine beruht auf ihrer Eigenschaft, mit organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Chloroform oder auch Benzol und Petroläther aus ihrer wässerigen Lösung fällbar zu sein. Man erhält auf diese Weise nach längerem Stehen des eingedampften und z. B. mit Chloroform versetzten Filtrats im Eisschrank einen Krystallbrei, welchen man abfiltriert und in Wasser gelöst stehen läßt. Hier fällt zuerst ein feiner Schlamm aus, der am besten durch Zentrifugieren entfernt wird und welcher beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol krystallinisch ausfällt. Die abzentrifugierte Flüssigkeit ergibt nach dem Eindampfen einen schön krystallisierten Körper, der von Schardinger Dextrin-β genannt wurde, während sein Filtrat beim Versetzen mit Alkohol das Dextrin-α gleichfalls in

krystallinischer Form zu fällen gestattet. Diese drei Körper geben, in wässeriger Lösung mit Jod-Jodkaliumlösung versetzt, die für die Dextrine charakteristische weinrote Färbung. In konzentrierter Lösung fällt nun das Dextrin-β in Form eines charakteristischen in Prismenform anschießenden braunen Jodadditionsproduktes, während das Dextrin-α in Gestalt metallisch glänzender grüner Nadeln auskrystallisiert.

Die chemische Zusammensetzung dieser Substanzen wurde zu $C_6H_{10}O_5$ gefunden und für das Dextrin-α das Molekulargewicht $(C_6H_{10}O_5)_4$, für das Dextrin-β $(C_6H_{10}O_5)_6$ ermittelt[1]). Genaueres über die Konstitution dieser interessanten Körper wollen wir im nächsten, vornehmlich den Dextrinen gewidmeten Kapitel angeben, hier sei nur noch erwähnt, daß bei der Einwirkung des Bacillus macerans auf das Amylopektin und die Amylose (Maquenne) dieselben Produkte, und zwar in derselben Menge erhalten wurden. Daraus konnte der Schluß gezogen werden, daß Amylopektin und Amylose chemisch nahe verwandte Bestandteile der Stärke sind, die sich nur durch den Kondensationsgrad eines in der Stärke vorhandenen Grundkörpers unterscheiden, eine Theorie, die wir gleichfalls im nächsten Kapitel behandeln wollen.

Glykogen.

Auch bezüglich des fermentativen Abbaues verhält sich das Glykogen der Stärke sehr ähnlich. Es wird durch amylolytische Fermente ganz analog wie die Stärke über die Dextrine zur Maltose abgebaut, nur daß es sowohl durch den Speichel wie auch durch die Malzdiastase sehr viel langsamer hydrolysiert wird, während das Pankreasferment auf das Glykogen fast ebenso schnell wie auf Stärke einwirkt. Ebenso wie die Stärke wird das Glykogen von der Hefe nicht vergoren; dies rührt jedoch offenbar daher, daß das große Molekül des Glykogens nicht in das Innere der Hefezelle einzudringen imstande ist: denn die Hefe, welche ja, wie wir gesehen haben, selbst ein Glykogenbildner ist, bildet auch eine Glykogenase, die in Berührung mit dem Glykogen, wenn sie aus der aufgesprengten Zelle, wie z. B. im Hefepreßsaft, austritt, Glykogen zu spalten imstande ist.

[1]) H. Pringsheim u. Langhans, Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch. **45**, 2533 [1912]. — H. Pringsheim u. Eissler, ebd. **46**, 2959 [1913]; **47**, 2565 [1914].

Die Analogie zwischen der Stärke und dem Glykogen ist noch eine weitgehendere, denn auch durch die Vergärung mit dem Bacillus macerans kann das Glykogen zu denselben krystallisierten Dextrinen abgebaut werden[1]).

Bekanntlich ist die Wirkung der Fermente auf ihr Substrat ein umkehrbarer Vorgang, welcher in verschiedenen Fällen den Beweis gestattete, daß die Fermente nicht nur einen Abbau, sondern auch einen Aufbau hervorzurufen imstande sind. Bisher sind wir einer derartigen Beobachtung bei den Polysacchariden nicht begegnet. Ein solcher Fall liegt jedoch beim Glykogen vor: es konnte der Beweis geliefert werden, daß Hefe aus Traubenzucker unter negativer Wärmetönung eine Synthese zu Glykogen bewirken kann, deren Resultat der ermittelten Wärmezufuhr entspricht[2]).

Der fermentative Abbau des Glykogens, die Glykogenolyse tritt auch nach dem Tode von Tieren verhältnismäßig rasch ein; so ist sie in der Leber bereits nach 20 Minuten deutlich wahrnehmbar, worauf sie mehrere Stunden gleichmäßig, und zwar in der intakten Leber viel rascher als in der abgeschnittenen fortschreitet. Auch in mit Äther anästhetisch gemachten Tieren verschwindet das Glykogen aus der Leber sehr rasch. Naturgemäß führt auch der Hunger zum Verschwinden des Glykogens, wenn auch ein gewisser Teil hartnäckig festgehalten wird; ebenso muß natürlich die Bewegung auf einen Verbrauch dieses Energiematerials hinwirken.

VIII. Dextrine: Eigenschaften und Konstitution.

Schon im vorigen Kapitel haben wir von den Dextrinen als Zwischenprodukten beim Stärkeabbau gesprochen und erwähnt, daß es sich hier um nichtkrystallisierte und deshalb auch um nicht scharf definierte Körper handelt. Der Name Dextrine ist auch auf die Zwischenprodukte des Abbaues der Cellulose

[1]) H. Pringsheim u. Stephanie Lichtenstein, Berichte der Deutsch. chem. Gesellsch. 49, 364 [1916].

[2]) Rubner, Die Ernährungsphysiologie der Hefezelle bei alkoholischer Gärung, S. 251. Veit & Co., Leipzig 1913.

und des Glykogens übergegangen, welche allerdings bisher weit weniger Interesse in der wissenschaftlichen Forschung gefunden haben und denen auch keine technische Bedeutung zukommt. Unsere Betrachtung wird sich deshalb in der Hauptsache auf die Stärkedextrine richten.

Die Stärkedextrine entstehen als Zwischenprodukte bei der Einwirkung von Diastase wie auch bei dem chemischen Abbau, also beim Behandeln der Stärke mit Säuren, sowohl in der Kälte mit verdünnten Säuren bei längerem Stehen, wie mit konzentrierteren Säuren bei kürzerer Einwirkungsdauer oder auch beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, ehe der völlige Abbau bis zum Zucker erreicht ist. Im allgemeinen beurteilt man den Grad des Abbaues nach der Jodfärbung und man hat auch beim fermentativen Abbau der Stärke mit Hilfe dieses Wegweisers analoge Produkte gewonnen und sich demnach für die Herstellung der schon im vorigen Kapitel genannten Dextrine häufig beider Methoden, nämlich der rein chemischen und der fermentativen, bedient und die so erhaltenen Produkte untereinander verglichen. Wenn schließlich nach der Reinigung, die meist durch Umfällen mit Alkohol aus wässeriger Lösung versucht worden ist, von einem Forscher nun ein sog. einheitliches Dextrin erhalten wurde, so ist dem fast immer von einem anderen widersprochen worden, weil es eben in Wirklichkeit kein Kriterium für die Einheitlichkeit derartiger Produkte gibt. Man kann nicht sagen, daß die viele Arbeit, die der Klärung all dieser Fragen gewidmet worden ist, vergeblich war, aber man muß sie jedenfalls doch nur als vorbereitend ansehen und hoffen, daß es vielleicht mit Hilfe neuer kolloidchemischer Methoden gelingen wird, hier mehr Klarheit zu schaffen. Wir selbst sind überzeugt, daß es sich bei den bisher beschriebenen Dextrinen in allen Fällen um Gemische handelt, um Gemische nicht nur von Stärkeabbauprodukten verschiedener Molekulargrößen, sondern auch verschiedener Konstitution; denn wir hoffen im weiteren Verlauf dieses Kapitels den Beweis führen zu können, daß die Fähigkeit der im vorstehenden charakterisierten Dextrine, Fehlingsche Lösung zu reduzieren, nicht so sehr auf einer Beimischung von Zucker, wie vielmehr auf einer Freilegung der Aldehydgruppen innerhalb ihres Moleküles beruht, die wir durch neuere experimentelle Arbeiten stützen zu können glauben.

Schon früher hat man den Erythrodextrinen die Existenzfähigkeit abgesprochen, da man die Beobachtung machte, daß man eine intensive Rotfärbung mit Jod schon durch Zusatz von $^1/_2$% Amylodextrin, welches noch die Jodfärbung der Stärke gibt, zu nicht mehr färbbarem Achroodextrin erhalten kann. Auch das sog. „beständige Dextrin", welches durch mehrfache wechselseitige Behandlung mit Malzauszug und Ausfällen mit Alkohol gewonnen worden ist, verbürgt durchaus keine Einheitlichkeit, da wir ja erfahren haben, daß man mit aktiviertem Malzextrakt Stärke schließlich zu 100% in Maltose umwandeln kann.

Es verlohnt sich aus diesen Gründen für uns nicht, die verschiedenen Dextrine alle aufzuzählen und die Art ihrer Darstellung und ihre Eigenschaften genau zu beschreiben. Die hauptsächlichsten wurden in nachstehender Tabelle zusammengefaßt[1]).

Die Cellulosedextrine sind noch verhältnismäßig wenig erforscht, sie sind auch weit schwieriger darzustellen, als die Stärkedextrine, da das Cellulosemolekül dem ersten Angriff eine besondere Widerstandskraft entgegensetzt, so daß die nachherigen Zwischenstufen, wenigstens die im Wasser löslichen, nur schwer festzuhalten sind. Beim Abbau mit der hochprozentigen Salzsäure kann man deshalb von den niedrigen Abbaustufen freie Dextrine direkt nicht gewinnen und ebensowenig dürfte das auf dem Umwege über die Schwefelsäureester der Cellulose möglich sein, von dem wir schon gesprochen haben[2]).

Am geeignetsten zur Darstellung der Cellulosedextrine scheint noch die Methode von Schiemann[3]) in der von Madsen[4]) ausgearbeiteten Form. Man acetyliert Cellulose in der Kälte mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure und läßt zur Krystallisation des Cellobioseoktoacetats mehrere Tage stehen. Das in Wasser gegossene Filtrat gibt den Dextrinester, den man zu einem von Cellobiose freien, in Wasser löslichen Dextringemisch verseift. Aus diesem kann durch Fraktionieren mit Alkohol

[1]) Eine gute Zusammenstellung findet sich in Abderhaldens Biochemischem Handlexikon Bd. II, zusammengestellt von G. Zemplén, S. 161. Eine kritische Sichtung des Materials kann bei Czapek, Biochemie der Pflanzen, S. 441, eingesehen werden.

[2]) Vgl. Hönig u. Schubert, Wiener Monatshefte **7**, 455 [1886].

[3]) Annalen d. Chemie u. Pharmazie **378**, 366 [1911].

[4]) Diss. Hannover 1917.

	Darstellung	Eigenschaften	Färbung mit Jod	$[\alpha]_D$	vermögen
α-Amylodextrin[1]).	Durch Diastase aus ungekeimter Gerste bei 50° und Umfällen mit Alkohol.	Wenig löslich i. kaltem, leichter löslich i. heißem Wasser. Schneeweißes Pulver.	Rein blau.	+190—195	R = 0,56—2% R-Maltose.
Erythrodextrin I[2]).	Durch Diastase bis zur rotbraunen Jodreaktion und Umfällen mit Alkohol. Beim Erhitzen mit 5 proz. Oxalsäurelösung u. Fraktionieren mit Alkohol.	Aus heißem Alkohol in Sphärokrystallen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in 60 proz. Alkohol.	Rein rotbraun.	+196	R = 1—3% R-Maltose.
Erythrodextrin II[3])	Nach Abscheidung des Erythrodextrin I aus der Mutterlauge mit Alkohol.	Aus heißem Wasser leichte Bildung von Sphärokrystallen. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.	In verdünnter Lösung rotbraun, m. konz. Jodlösung, besonders bei Gegenwart v. Schwefelsäure, rein blau.	+194	R = ca. 8% R-Maltose.
Achroodextrin I[2]). (Grenzdextrin I)[4]).	Mit Diastase bis zum Verschwinden der Jodreaktion und Fraktionieren m. Alkohol. Durch Hydrolyse mit 1 proz. Oxalsäure, Ausfrieren des Amylodextrins und Fraktionieren mit Alkohol.	Aus heißen alkoholischen Lösungen in Sphärokrystallen. Sehr zerfließlich, sehr leicht löslich in kaltem Wasser.	Keine Färbung.	+192	R = ca. 10% R-Maltose.
Maltodextrin[5])[6]).	Durch Einwirken eines auf 78° erhitzten Malzauszuges auf Stärkelösung, die d. Erhitzen eines Kleisters a. 140° erhalten wurde, bis z. Verschwinden d. Jodreaktion u. Fraktionieren m. Alkohol.	Amorphes, schwach gelbliches Pulver, leicht löslich in heißem Alkohol von 80% Tr.	Keine Färbung.	+181—183	R = 26-43% R-Maltose.
Beständiges Dextrin[6])[7])	12—15 proz. Kleister wird m. Grünmalz verzuckert, bis $[\alpha]_D = 150°$ und R-Maltose = 80 ist. Dann mit Alkohol fraktioniert und zwischendurch mit Hefe vergoren.	Weiße, amorphe, gummiartige Masse, in Wasser löslich; durch 80 proz. Alkohol gefällt.	Keine Färbung.	+195—195,7°	R = 5,7 bis 5,9% R-Maltose.

[1]) Baker, Journ. Chem. Soc. 81, 1177 [1902]. [2]) Lintner u. Düll, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 26, 2533 [1893]. [3]) Lintner u. Düll, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 28 1527 [1895]. [4]) Syniewski, Annalen d. Chemie u. Pharmazie, 309, 301 [1899]. [5]) Brown u. Morris, Journ. Chem. Soc. 47, 527 [1887]. [6]) Brown u. Millar, Journ. Chem. Soc. 75, 286 [1899]. [7]) Brown u. Heron, Journ. Chem. Soc. 35, 596 [1879].

eine Zerlegung in verschiedenen Abbaustufen erfolgen. Derartige Cellulosedextrine werden durch Diastase im Gegensatz zu Stärkedextrinen nicht abgebaut[1]).

Um unsere Theorie weiter zu entwickeln, müssen wir nun wieder zu den von Schardinger entdeckten krystallisierten Dextrinen zurückkehren. Wir haben gesehen, wie man das Dextrin-β von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_6$ und das Dextrin-α von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_4$ isolieren kann. Acetyliert man diese Dextrine mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink als Katalysator, so tritt unter gelindem Erwärmen eine Reaktion ein, und man erhält zwei Acetate, in welchen auf je einen Glucoserest drei Acetylgruppen kommen. Bei dieser Reaktion tritt nun eine Verminderung der Molekulargröße auf die Hälfte ein, so daß man nach der Abspaltung der Acetylgruppen zu zwei neuen krystallisierten Dextrinen gelangt, und zwar aus dem Dextrin-β zu einem Körper von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_3$, und aus dem Dextrin-α zu einer Substanz von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_2$. Der besseren Übersichtlichkeit wegen wurde der Rest $(C_6H_{10}O_5)$ mit dem Namen Amylose bezeichnet und deshalb das Dextrin-β Hexaamylose und sein Abbauprodukt Triamylose, das Dextrin-α Tetraamylose und dessen Abbauprodukt Diamylose genannt. Man unterscheidet also in dieser neuen Zuckergruppe eine β- und eine α-Reihe; charakteristisch für die β-Reihe sind die braunroten, in Prismen krystallisierenden Jodadditionsprodukte und für die α-Reihe die in Nadeln krystallisierenden, metallisch grün glänzenden Jodadditionsprodukte, welche man auch aus der Triamylose und der Diamylose gewinnen kann. Auch der beim Abbau der Stärke durch den Bacillus macerans gebildete Schlamm, welcher aus verdünntem Alkohol mit vier Molekülen Krystallalkohol krystallisiert, gehört zur α-Reihe, denn auch er gibt mit Jod die metallisch glänzenden grünen Nadeln, und beim Acetylieren wird er zur Diamylose abgebaut. Sein Molekulargewicht konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden, doch ist die Annahme gemacht worden, daß es sich hier um eine Oktamylose handelt. Ferner wurde aus der Reisstärke ein weiteres krystallisiertes Dextrin der α-Reihe isoliert, das aus gewissen Gründen als eine α-Hexaamylose angesprochen wurde.

[1]) H. Pringsheim u. Adelheid Magnus, Zeitschr. f. physiol. Chemie **105**, 173 [1919].

Wir gelangen dann zu den folgenden Produkten der neuen Zuckerreihe:

α-Reihe.

Oktamylose $[(C_6H_{10}O_5)_2]_4 + 4\,C_2H_6O$.	$[\alpha]_D^{20} = + 139{,}2°$.
α-Hexaamylose $[(C_6H_{10}O_5)_2]_3 + ?\,C_2H_6O$.	$[\alpha]_D^{20} = + 123{,}2°$.
Tetraamylose $[(C_6H_{10}O_5)_2]_2 + 2\,C_2H_6O$.	$[\alpha]_D^{24} = + 138{,}6°$.
Diamylose $(C_6H_{10}O_5)_2 + 2\,H_2O$.	$[\alpha]_D^{24} = + 136{,}6°$.

β-Reihe.

β-Hexaamylose $[(C_6H_{10}O_5)_3]_2 + 9\,H_2O$.	$[\alpha]_D^{24} = + 157{,}9°$.
Triamylose $(C_6H_{10}O_5)_3 + 4\,H_2O$.	$[\alpha]_D^{24} = + 151{,}8°$.

Auch mit Brom geben die Amylosen krystallinische Abbauprodukte, die zu folgenden Halogenkörpern führten:

α-Reihe:

Tribromoktamylose $[(C_6H_{10}O_5)_2]_4$, 3 Br.
Jodtetraamylose $[(C_6H_{10}O_5)_2]_2$, $1^1/_2$ J, 4 H_2O.
Bromtetraamylose $[(C_6H_{10}O_5)_2]_2$, $1^1/_2$ Br.
Joddiamylose $(C_6H_{10}O_5)_2$, $^7/_8$ J.
Bromdiamylose $(C_6H_{10}O_5)_2$, $^7/_8$ Br.

β-Reihe.

Trijodhexamylose $[(C_6H_{10}O_5)_3]_2$, 3 J, 9 H_2O.
Dibromhexaamylose $[(C_6H_{10}O_5)_3]_2$, 2 Br.
Jodtriamylose $(C_6H_{10}O_5)_3$, $1^1/_2$ J, $4^1/_2$ H_2O.
Bromtriamylose $(C_6H_{10}O_5)_3$, Br.

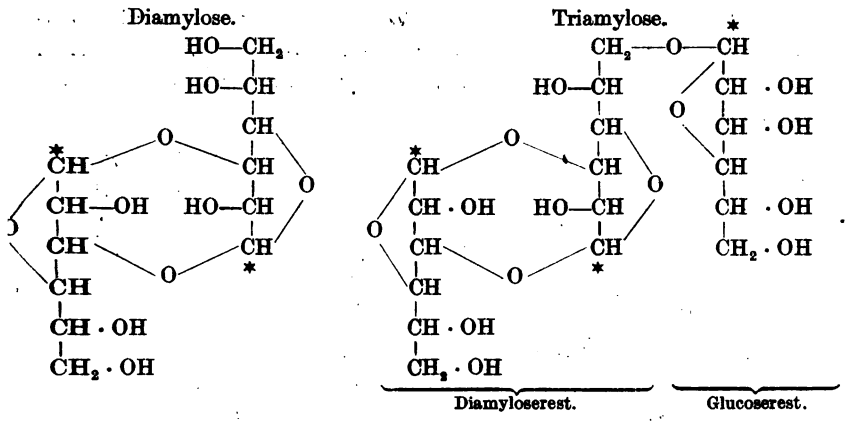
Wenn nun auch bei zwei von den jetzt angeführten neuen Zuckern die Molekulargröße noch nicht feststeht, so ist doch eine Tatsache unverkennbar, daß es sich nämlich bei dem Abbau, welcher beim Acetylieren und in der gleichen Weise auch beim Benzoylieren, eintritt, um eine Verkleinerung des Moleküls ohne Veränderung des Grundkörpers, also um eine Depolymerisation handelt. Da nun, wie ferner erwiesen wurde, derartige krystallisierte Abbauprodukte durch den Bacillus macerans nur aus der Stärke und, wie wir gesehen haben, aus ihrem tierischen Analogon, dem Glykogen, nicht aber aus ihren niederen Abbaustufen, wie z. B. aus der Maltose oder der Glucose, erhalten werden konnten, so scheint der Schluß berechtigt, daß auch in dem großen

Molekül der Stärke polymere Produkte eines Grundkörpers vorhanden sind. Diese Anschauung stimmt gut mit der von Maquenne geäußerten überein, welcher in dem Amylopektin eine höhere Kondensationsstufe seiner Amylose erblickte, welcher ferner annahm, daß bei der Kleisterbildung eine Molekularverringerung eintritt, die dann bei der, unter Ausscheidung der Amylose in der Kälte vor sich gehenden, Retrogradation wieder zurückgebildet wird. Wir sehen also, daß eine Phase des Stärkeabbaues, die bis zur löslichen Stärke führen kann, in einer Depolymerisation besteht; doch wird hierbei das Vermögen, sich mit Jod blau zu färben, beibehalten und noch ist keine reduzierende Eigenschaft gegenüber Fehlingscher Lösung vorhanden. Dann setzt eine zweite Phase ein, bei welcher die Jodfärbung auf das Weinrot zurückgeht, um schließlich völlig in Weiß zu verblassen, womit gleichzeitig eine wachsende Reduktionskraft gegenüber Fehlingscher Lösung Hand in Hand geht. Diese zweite Phase wollen wir im folgenden erklären.

Keine der Amylosen besitzt die Fähigkeit, Fehlingsche Lösung zu reduzieren oder mit Phenylhydrazin zu reagieren. In allen Fällen müssen also die Aldehydgruppen in ihrem Molekül festgelegt sein. Schon im ersten Kapitel haben wir darauf aufmerksam gemacht, daß die Diamylose sich aus zwei Glucosemolekülen unter Verlust von zwei Molekülen Wasser zusammensetzt, und wir haben ihr aus diesem Grunde eine Ringstruktur zuerteilt, welche der verhältnismäßigen Festigkeit eines derartigen Körpers z. B. beim Kochen mit Wasser gerecht wird. Dort haben wir noch keine Rücksicht darauf genommen, daß wir aus gewissen chemischen Gründen in dem Molekül der Diamylose keinen zu großen Kohlenstoffring annehmen dürfen. Wir halten deshalb die folgende Formulierung der Diamylose für die wahrscheinlichste, in welcher wir die der Aldehydgruppe zugehörigen Kohlenstoffatome mit einem Kreuz bezeichnet haben.

Wir sind der Meinung, daß in der Triamylose der Diamyloserest mit einem Glucoserest gekuppelt vorhanden ist, weshalb wir der Triamylose etwa die nebenstehende Formel erteilen.

Es taucht nun naturgemäß die Frage auf, welchen Grundkörper wir in dem Molekül der Stärke annehmen müssen. Um sie zu entscheiden, wurde nun der Versuch gemacht, den Abbau der Stärke durch Acetylierung direkt bis zu niedrig molekularen



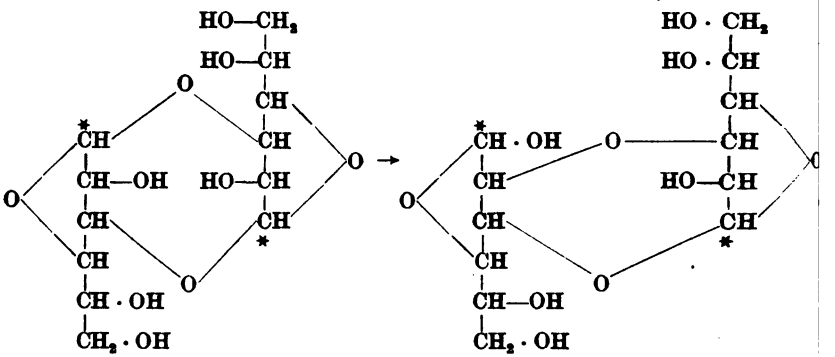
Acetaten zu erzwingen. Eine Acetylierung der Stärke mit Chlorzink als Katalysator ist jedoch nicht gut möglich; bessere Resultate erhält man, wenn man eine durch vorheriges Erhitzen mit Glycerin auf 190° löslich gemachte Stärke[1]) in Gegenwart von Schwefelsäure acetyliert. Man gelangt auf diese Weise zu dem Acetat eines Trisaccharides, aus dem man durch Verseifung einen Zucker von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_3$, wenn auch leider nicht in krystallisiertem Zustande, isolieren konnte.

Von großer Wichtigkeit war nun, daß beim Acetylieren der β-Hexaamylose und bei nachheriger Verseifung ein ganz analoges Trisaccharid gewonnen wurde. Auch ihm kamen reduzierende Eigenschaften, und zwar in genau dem gleichen Maße wie dem aus Stärke erhaltenen Produkte zu. Dieser Körper wurde als „Isotriamylose" bezeichnet. Sein Acetat und er selbst zeigten dieselbe optische Aktivität, gleichgültig, ob er aus Stärke oder aus dem Dextrin-β gewonnen wurde. Auf ähnliche Weise konnte aus der Tetraamylose eine Isodiamylose gewonnen werden, die gleichfalls Fehlingsche Lösung zu reduzieren imstande war.

Aus diesen Beobachtungen geht demnach hervor, daß beim Acetylieren mit Schwefelsäure zwei Reaktionen nebeneinander verlaufen: die Depolymerisation und eine Gruppenverschiebung, bei der unter Erhaltung einer Mindestmolekulargröße mindestens

[1]) Zulkowsky, Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. **13**, 1395 [1880]. — Vgl. auch Pregl, Wiener Monatshefte **22**, 1049 [1901].

eine Aldehydgruppe frei wird. Wir formulieren deshalb den Übergang der Diamylose in die Isodiamylose folgendermaßen und ganz entsprechend natürlich auch den der Triamylose in die Isotriamylose.



Diamylose. Isodiamylose.

Wenn es nun leider auch nicht gelungen ist, den Abbau der Stärke so zu leiten, daß die Depolymerisation ohne Freilegung einer Aldehydgruppe möglich war, so läßt sich aus den geschilderten experimentellen Erfahrungen doch zum mindesten ein sicherer Schluß ziehen, nämlich der, daß es reduzierende Stärkedextrine ohne die Beimengung von Maltose oder anderen reduzierenden Zuckern gibt. Wir sind aus diesem Grunde der Meinung, daß die zweite Phase des Stärkeabbaues, gleichgültig, ob er durch die Einwirkung von Säure oder durch diastatische Fermente veranlaßt ist, auf einer derartigen Veränderung eines im Molekül der Stärke enthaltenen ringförmig aufgebauten Grundkörpers beruht, welche der Aufspaltung zur Maltose vorangeht. Der Stärkeabbau vollzieht sich also nach dieser Anschauung folgendermaßen: zuerst erfolgt unter der schwachen Einwirkung von Säure oder unter der eines wenig aktiven Fermentes, wie z. B. des Auszuges aus ungekeimter Gerste, eine reine Löslichmachung durch bloße Depolymerisation, bei welcher die Blaufärbung durch Jod noch erhalten bleibt. Bei stärkerer Einwirkung von Säure oder durch ein aktiveres Ferment, wie z. B. durch den Malzauszug, findet nun bei fortschreitender Depolymerisation eine Freilegung von Aldehydgruppen statt, welche unter gleichzeitiger Abnahme der Intensität der Jodfärbung die Ursache

für die nach und nach zunehmende Reduktionskraft der sich bei stärkerem Abbau bildenden Dextrine darstellt. Weiterhin verschwindet die Jodfärbung ganz, ohne daß schon Maltose gebildet zu sein braucht und man gelangt so zu den sog. Maltodextrinen. Naturgemäß laufen die beiden Phasen des Stärkeabbaues, die Depolymerisation und die Molekularverschiebung mit Freilegung der Aldehydgruppe nebeneinander her, und so erklärt es sich, daß weder durch den Säure- noch durch den fermentativen Abbau bisher jemals einheitliche Produkte gewonnen werden konnten: es handelt sich immer um Gemische von verschiedenem Polymerisationsgrad unter gleichzeitiger Beimengung von reduzierenden Dextrinen, die wiederum von verschiedener Molekulargröße sein können.

Da beim energischen Acetylieren der Stärke ein Körper aus drei Glucoseresten gebildet wird, so würde man fürs erste natürlich geneigt sein, die Triamylose als den Grundkörper des Stärkemoleküls anzusprechen. So weit dürfen wir jedoch vorläufig nicht gehen, denn es stellen sich dieser Auffassung verschiedene Schwierigkeiten entgegen. Einmal zeigt sich, daß die krystallisierten Amylosen durch das diastatische Ferment überhaupt nicht angegriffen werden, wenn die Fermente gewisser Schimmelpilze, z. B. die Takadiastase, auch die Fähigkeit besitzen, einen direkten Abbau dieser Ringzucker bis zum Traubenzucker zu vollziehen. Dieser Einwand gegen die Triamylose als Grundkörper des Stärkemoleküls erscheint uns jedoch nicht entscheidend, denn es wäre sehr wohl möglich, daß bei der besonders stark ausgeprägten Spezifizität der Fermente eine Einstellung der Diastase auf kolloidale Stärkelösungen vorhanden ist und daß von ihr krystalloide Stärkeabbauprodukte nicht angegriffen werden. Weit schwerwiegender ist jedoch ein anderer Einwand: wir wissen, daß die Stärke zu 100% in Maltosemoleküle aufspaltbar ist. Wäre nun der Grundkörper des Stärkemoleküls ein Zucker mit drei Glucoseresten, so könnte logischerweise aus diesem doch nur zu $66^2/_3$% Maltose und daneben zu $33^1/_3$ Glucose entstehen. Um diesen Einwand können wir nicht herumkommen. Es sei denn, daß wir uns auf den experimentell beobachteten Übergang der α-Reihe in die β-Reihe der Amylosen ineinander stützen wollten, der beobachtet wurde, als die Tetraamylose in Glycerin auf 190° erhitzt wurde: hierbei erfolgte ein Übergang zur Triamy-

lose. Wenn so die Beziehung zwischen den beiden Amylosereihen auch hergestellt ist, so dürfen wir daran doch keine zu weitschweifenden Hypothesen knüpfen. Es genüge die Mutmaßung auszusprechen, daß tatsächlich im Molekül der Stärke ein Grundkörper vorhanden ist, dessen polymerer Zustand einen nicht unbeträchtlichen Teil der Stärkechemie zu erklären imstande ist.

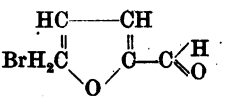
Ob für die Cellulose ähnliche Verhältnisse gelten, wie für die Stärke, kann vorläufig nur schwer beurteilt werden, da krystallisierte Abbauprodukte mit Ringstruktur aus Cellulose bisher nicht isoliert werden konnten; der Bacillus macerans ist nicht imstande, die Cellulose anzugreifen. Wir wissen bisher nur, daß im Molekül der Cellulose die Cellobiose dieselbe Rolle zu spielen scheint, wie die Maltose im Molekül der Stärke. Ein Unterschied tritt also jedenfalls hervor, daß nämlich in der Cellulose ein zu den β-Glucosiden gehöriges Disaccharid, die Cellobiose, enthalten ist, während im Stärkemolekül die zu den α-Glucosiden gehörige Maltose vorkommt. Ob dies allein genügt, um die physikalischen und chemischen Unterschiede zwischen Cellulose und Stärke zu erklären, kann fürs erste nicht beurteilt werden. Für das Vorhandensein von Ringkomplexen in dem Molekül der Cellulose spricht vielleicht das dem der Stärkedextrine analoge Auftreten und Verhalten der Cellulosedextrine gegenüber Jod, Fehlingscher Lösung usw.

Allerneuestens ist eine Beobachtung gemacht worden, welche wiederum eine ähnliche Beziehung der Stärke zur Cellulose herstellt. Pictet und Sarasin[1]) fanden nämlich, daß bei der trockenen Destillation dieser beiden Polysaccharide im Vakuum neben einer wässerigen Flüssigkeit in beiden Fällen 45% eines Sirups überdestilliert werden können, welche nach der Reinigung 70% einer krystallisierten Substanz zu erhalten gestatteten. Diese erwies sich als ein Körper von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ und war identisch mit einer schon früher von Tanret[2]) aus Glucosiden abgespalteten Anhydroglucose. Wir wollen hier auf die von Pictet diskutierte Konstitution dieses Körpers nicht eingehen. Sehr interessant ist jedenfalls, daß dieselbe Substanz in so hoher Ausbeute, und zwar zu 30% vom Gewichte der Cellu-

[1]) Helvetia Chémica Acta **1**, 87 [1918].

[2]) Bull. de la soc. chim. (3), **11**, 949 [1894]. Vgl. auch Vongerichten u. Müller, Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. **39**, 241 [1906].

lose und der Stärke aus beiden Polysacchariden zu gewinnen war, während sie bei der Destillation von käuflichem Dextrin, Maltose und Traubenzucker jedenfalls nur spurenweise entstand. Man würde hierdurch zu weitgehenden Schlüssen veranlaßt werden können und vielleicht diesen Körper dann selbst als den Grundkörper der Polysaccharide ansprechen, wenn dagegen nicht eine von Pictet selbst angezogene Beobachtung spräche. Fenton und Gostling[1]) haben nämlich beim Behandeln sowohl der Stärke wie der Cellulose mit Chloroform, das mit Bromwasserstoff gesättigt war, in guter Ausbeute Brommethylfurfurol von folgender Formel:



erhalten, während Pictet diesen Körper auf demselben Wege aus seiner Anhydroglucose nicht gewinnen konnte. Er zieht daraus den Schluß, daß die Anhydroglucose in den Polysacchariden nicht als solche, sondern in mehreren unter sich verbundenen Molekülen vorkommen muß. So kommt auch er zu der Anschauung von Ringkomplexen aus mehreren Anhydroglucosemolekülen in der Stärke und der Cellulose. Sein aus ganz anderen Beobachtungen gezogener Schluß reiht sich deshalb zwanglos in unsere Hypothesen über den Stärkeaufbau ein.

IX. Inulin, Hemicellulosen. Stickstoffhaltige Polysaccharide.

Inulin.

Das im Jahre 1804 von Rose entdeckte Inulin kann die Stärke in zahlreichen Pflanzen als Reservematerial ersetzen[2]). Es kommt besonders in den unterirdischen Speicherorganen der Kompositen bis zu 50 und mehr Prozent der Trockensubstanz vor; in solchen Fällen findet es sich auch, wenn auch in weit geringerer Menge, in oberirdischen Organen, manchmal selbst im Samen, wie z. B.

[1]) Journ. chem. soc. **79**, 361 [1901].

[2]) Vgl. die Tabelle bei Czapek, Biochemie der Pflanzen Bd. I, S. 458.

in der Zichorie. In ähnlicher Weise wie die Stärke kann sich das Inulin in Sphärokrystallen abscheiden, jedoch unterscheidet es sich von ihr durch seine Wasserlöslichkeit ohne Kleisterbildung, dadurch, daß es die Ebene des polarisierten Lichtes nach links dreht und vor allem dadurch, daß es bei der Hydrolyse nicht in Traubenzucker, sondern vollkommen in Fruchtzucker aufgespalten wird; der Befund geringer Mengen von Glucose neben Fructose beim Inulinabbau dürfte auf einem Irrtum beruhen. Die spezifische Drehung des Inulins beträgt $-36{,}57°$; es gibt mit Jod keine Färbung, reduziert nicht Fehlingsche Lösung, dagegen ammoniakalisches Silbernitrat.

Das Inulin ist sehr leicht löslich in heißem und schwer in kaltem Wasser. Die Angabe, daß es sich im Gegensatze zur Stärke und wie die Cellulose in Kupferoxydammoniak löst, dürfte einfach auf seine Wasserlöslichkeit zurückzuführen sein. Aus wässeriger Lösung scheidet es sich in kleinen mikroskopischen Körnern aus, die ebenso wie die Stärkekörner doppelbrechend sind, während bei einer Fällung mit Alkohol größere Kügelchen gebildet werden, die keine Wirkung auf das polarisierte Licht ausüben.

Von den Derivaten des Inulins sind nur wenige schärfer charakterisiert. Durch Fällen einer Lösung von Inulin mit Natronlauge erhält man das Inulinnatrium von der Zusammensetzung $C_{12}H_{19}O_{10}Na$, während die Kaliumverbindung weit mehr Kalium enthält. Charakteristisch ist noch die Barytverbindung $C_{36}H_{62}O_{31} . 3\,BaO$, welche beim Versetzen einer Inulinlösung mit einem Überschuß von Bariumhydroxyd entsteht und die häufig zur Abscheidung des Inulins oder der ihm ähnlichen Produkte, auf die wir noch zu sprechen kommen werden, verwandt wird. Krystallisierte Inulinacetate sind bisher nicht bekannt geworden; ebenso wie die Fructose ein sehr viel empfindlicherer Körper als die Glucose ist, so verhält sich auch das Inulin energischeren Reagenzien gegenüber sehr viel weniger widerstandskräftig als die Stärke und die Cellulose. Beim Versetzen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart sehr geringer Mengen Schwefelsäure verkohlt es in der Hitze bald, in der Kälte beim längeren Stehen, während es bei Gegenwart von Chlorzink oder Natriumacetat als Katalysatoren nicht reagiert.

Infolge seiner Wasserlöslichkeit ist sein Verhalten im Körper

der Pflanzen von dem der Stärke angeblich verschieden, da es wie diese nicht nur in gespaltenem, sondern auch schon in unverändertem Zustande transportiert werden soll. Jedoch ist hierzu zu bemerken, daß die inulinhaltigen Organe sich im Besitze eines inulinspaltenden Fermentes, der sog. Inulase, befinden, welche wohl mit Sicherheit ebenso wie die Amylase bei der Stärke dafür sorgt, daß es für den Transport in leichter wasserlösliche Produkte abgebaut und später wieder an geeigneter Stelle zurückgebildet wird. Immerhin ist bemerkenswert, daß der Gehalt der Blätter an Inulin und an Fructose am Morgen der gleiche wie am Nachmittag ist, was von dem Verhalten der Stärke durchaus abweicht.

Während das stärkespaltende Ferment, die Diastase, dieses Polysaccharid zu einem Disaccharid, der Maltose, abbaut, verwandelt die Inulase das Inulin direkt in Fruchtzucker; auch hier sind dextrinartige Zwischenprodukte beobachtet worden, von denen jedoch kein einziges krystallinisch erhalten werden konnte. Außer in den inulinführenden Pflanzenorganen findet sich die Inulase in den Kulturen von Schimmelpilzen, wie Aspergillus niger oder Penicillium glaucum, aber bemerkenswerterweise nur dann, wenn diese Pilze auf inulinhaltigen Nährböden gezüchtet wurden. In Analogie dazu wurde auch die Absonderung des inulinspaltenden Fermentes bei Kaninchen gefördert, wenn diese wochen- und monatelang mit den inulinreichen Topinamburknollen gefüttert worden waren. Das Optimum der Wirkung dieses Fermentes, speziell des in Schimmelpilzen enthaltenen, liegt bei 55°. Auch einige Hefen besitzen das inulinspaltende Ferment, weshalb sie Inulin direkt zu vergären imstande sind; im allgemeinen kommt diese Fähigkeit gerade den Hefearten zu, welche, wie Saccharomyces Marxianus und andere, Maltose nicht oder nur schwach angreifen können.

Zur Inulingruppe gehören noch einige andere dem Inulin nahe verwandte Kohlenhydrate[1]), welche teilweise wenigstens leichter wasserlösliche Vorstufen des Inulins sind. Sie stellen offenbar eine niedrige Anhydrierungsstufe dieser Polysaccharide dar und können später zu Inulin kondensiert werden; es mag hier ein Ver-

[1]) Vgl. die Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften der Kohlenhydrate der Inulingruppe aus Topinamburknollen, Zemplén, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden Bd. VI, S. 23 [1912].

gleich mit den verschiedenen Bestandteilen des Stärkekornes, einerseits der wasserlöslichen Amylose und andererseits dem wasserunlöslichen Amylopektin möglich sein. So findet sich z. B. in den Knollen von Topinambur noch im Oktober die sogenannte Synanthrose, während im Dezember nur noch Inulin auffindbar ist. Ein dem Inulin ähnliches Polysaccharid, die sogenannte Asparagose soll sich neben einem anderen der sogenannten Pseudasparagose in den Wurzeln des Spargels vorfinden. Es bildet ebenfalls Sphärokrystalle und zeigt eine optische Drehung von $-35°$; weitere Zugehörige der Inulingruppe, die sich in verschiedenen Pflanzenarten finden sollen, sind noch zu ungenügend untersucht, als daß sie hier aufgeführt werden müßten.

Der Nachweis des Inulins in Pflanzenschnitten gelingt durch Einlegen in Alkohol, wobei man die Bildung der Sphärite beobachtet. Jedoch ist diese Methode nicht frei von Fehlerquellen. Eine genaue Bestimmungsmethode steht bisher nicht zur Verfügung; zur annähernden Bestimmung fällt man das Inulin aus den wässerigen Auszügen mit Alkohol und bestimmt die Fructosemenge, welche bei der Hydrolyse mit Säuren aus dem Niederschlag entsteht. Zur Darstellung[1]) des Inulins werden z. B. die im Herbst gesammelten und zerriebenen Knollen, unter Zusatz von Calciumcarbonat zur Vermeidung der Hydrolyse durch etwa vorhandene Säuren, mit Wasser gekocht. Am besten befreit man sie durch Vorbehandeln mit Bleiessig von den Eiweißstoffen, worauf in einer Kältemischung Inulin zur Abscheidung gebracht wird. Dieses wird mehrfach in Wasser gelöst und wieder ausfrieren gelassen. Zur Befreiung von den inulinähnlichen Begleitstoffen kann man auch mit heißer gesättigter Barytlösung fällen, den Niederschlag mit Kohlensäure zersetzen und auf diese Weise zu reinem Inulin gelangen.

Hemicellulosen.

Unter dem Namen Hemicellulosen faßt man eine verbreitete Klasse von Polysacchariden zusammen, welche in der Natur eine sehr bedeutsame Rolle spielen[2]). Es handelt sich hier um eine

[1]) Kiliani, Annalen d. Chemie u. Pharmazie **205**, 147 [1880].

[2]) Vgl. besonders die Arbeiten von E. Schulze u. Schülern in den Berichten der Deutsch. Chem. Gesellsch., der Zeitschr. f. physiol. Chemie u. a. von 1887 an.

Gruppe von Substanzen, die gewissermaßen die breite Lücke zwischen der Cellulose einerseits und der Stärke, dem Glykogen und dem Inulin andererseits ausfüllen, und die in einigen ihrer Vertreter mechanisch und physiologisch die Funktion der Cellulose und in anderen der entgegengesetzten Richtung die Funktion der drei vorher genannten Reservekohlenhydratverbindungen übernehmen; zwischen diese beiden Pole schiebt sich ein Heer von schwer zu trennenden, schwer zu unterscheidenden und niemals rein dargestellten Zwischengliedern ein. Schon aus diesen Worten geht hervor, daß die Hemicellulosen sowohl Gerüst- wie Reservesubstanzen sein können.

Der ersten dieser Bestimmungen dienen sie nicht auf dieselbe Weise wie die Cellulose, sie sind vielmehr auch als Gerüstsubstanzen, vornehmlich als Verdickungs- und Verkittungssubstanzen, anzusprechen; vergleicht man die Cellulose mit den Balken eines Fachwerkbaues im Körper der Pflanzen, so müßte man die Reservehemicellulosen mit dem Lehm in Vergleich setzen, welcher die Fugen zwischen den Balken auszufüllen bestimmt ist. Die Funktion der Hemicellulosen als Gerüstsubstanzen ist also eine weniger vollkommene als die der Cellulose. Das gleiche läßt sich bezüglich ihrer Verwendung als Reservematerial im Vergleich zur Stärke, zu dem Glykogen und dem Inulin sagen. Die Hemicellulosen werden nicht wie die Stärke direkt als Kohlensäureassimilationsprodukt gebildet, in den wenigsten Fällen bauen sie sich ausschließlich aus Traubenzuckermolekülen auf, sie enthalten vielmehr auch Mannose und Galaktose, die erst aus der Glucose durch Umwandlung gebildet werden müssen, und wenn im Molekül der Hemicellulosen, was sehr häufig der Fall ist, Pentosen, wie in den sogenannten Pentosanen vorhanden sind, dann müssen diese Grundkörper wie Arabinose, Xylose und andere erst durch Verkürzung der Kohlenstoffkette aus dem Traubenzucker gebildet werden. Da nun der tierische sowohl wie der pflanzliche Organismus im allgemeinen besser auf die Verwertung der Hexosen als der Pentosen eingestellt ist, so ergibt sich schon aus dieser Betrachtung die naturgemäße und auch durch die Tatsachen erwiesene Schlußfolgerung, daß die Pentosane im allgemeinen zu den Gerüstsubstanzen gehören, während in der Gruppe der Hexosane sowohl Gerüst- wie Reservematerial vorkommen.

Bei dieser Gelegenheit verlohnt es sich vielleicht die Bemerkung einzuschieben, daß das Vorkommen der Polysaccharide in der Natur überhaupt weit weniger in starre Glieder der großen Kette dieser Körperklasse gebunden ist, als man von der Ferne aus beurteilen sollte. Wir haben gesehen, daß neben der Reincellulose, die Orthocellulose genannt wurde, immer in größerer oder geringerer Menge leichter hydrolysierbare Hexosane vorkommen, wir haben angeführt, daß sich neben dem Inulin wenigstens in gewissen Jahreszeiten leichter lösliche Vorstufen dieses Polysaccharids finden, und wir glauben mit Recht sagen zu können, daß diese Erscheinung sich auch in die Stärke- und Hemicellulosegruppe hineinzieht. Da nun die vornehmlichste Eigenschaft dieser Körperklasse im Vergleich zur Cellulose die ist, daß sie von verdünnten Säuren sehr viel leichter angegriffen und gelöst werden, da die Hemicellulosen sich ferner nie wie Stärke oder das Inulin in geformten Körnern oder in Sphärokrystallen absetzen, da sie eigentlich immer nur da vorkommen, wo nebenbei noch andere Polysaccharide, vor allem die Cellulose, vorhanden sind, so erklärt es sich, daß sie außerordentlich schwer abzuscheiden sind. Aus diesem Grunde kann die Einheitlichkeit auch nicht eines einzigen Vertreters der Hemicellulosen verbürgt werden. Die meisten sind in Wasser unlöslich und die in Wasser löslichen, welche sich schon mehr den Pflanzenschleimen und den Gummiarten nähern, scheiden sich aus dem Wasser nicht wieder aus.

Man klassifiziert sie als Mannane, Dextrane und Galaktane, wenn die einzelnen Glieder ausschließlich aus Mannose, Glucose oder Galaktose aufgebaut sind, und man spricht von Manno-Galaktanen, Galakto-Arabanen usw., wenn man bei ihrer Hydrolyse mehrere Monosaccharidarten erhält; aber in letzteren Fällen vermag man nicht zu sagen, ob z. B. in einem Manno-Galaktan ein Gemisch eines Mannans mit einem Galaktan oder ein Polysaccharid vorliegt, in welchem die Mannose wirklich mit den Galaktosemolekülen verbunden sind. Und noch komplizierter werden die Verhältnisse dadurch, daß sich bisweilen neben den Hexosen und Pentosen Methylpentosen wie Rhamnose oder Fucose vorfinden.

Von der Cellulose unterscheidet sich diese Körperklasse des weiteren dadurch, daß alle ihre Glieder beim Erhitzen in Glycerin auf 300° zerstört werden. Einige Hemicellulosen lösen sich in

der Kälte in kalter 5proz. Natronlauge, andere in heißen verdünnten Lösungen von Ätz- und Erdalkalien; aus diesen Lösungen werden sie durch Säuren wieder ausgefällt.

Auch die örtliche Trennung der Gerüst- und Reserve-Hemicellulosen ist eine sehr bedingte; in Samen finden sich die letzteren als Reservematerialien, die bei der Keimung gelöst werden, während die Samenschalen im Gegensatz dazu zu den Gerüstsubstanzen gehören, die für die Ernährung des Embryo vollkommen unverwendbar sind. Die Pentosen werden im allgemeinen da, wo sie sich gemeinsam mit der Cellulose, wie im Holze und im Stroh der Getreidearten finden, erst in späteren Wachstumstadien eingelagert, so daß die jungen erwachsenen Pflanzen weniger Pentosane als die ausgewachsenen enthalten. Dagegen nimmt der Gehalt der Samen z. B. von Haferkörnern an Pentosanen mit der Reife ab, so daß in unreifen Körnern bis 27%, in reifen nur 4—10% enthalten zu sein pflegen. Die Pentosane sind überhaupt verhältnismäßig widerstandsfähig: in den oberen Schichten des Torfes finden sie sich noch zu 2,5—13%, in den unteren zu 3—5%; im Humus des Ackerbodens sind 0,5—1,4% Pentosane enthalten, so daß der Boden nie ganz frei von Pentosanen ist; ja selbst die Braunkohlen enthalten noch 0,3—0,4%, das fossile Holz bis 2%, während erst die Steinkohle frei von Pentosanen ist. Die Aufzählung der einzelnen Hemicellulosen würde hier zu weit führen; es muß deshalb genügen, die allerwichtigsten Vertreter der verschiedenen Gruppen anzuführen und etwas über ihr Vorkommen und ihre Eigenschaften wiederzugeben.

Zu den Hemicellulosen sind auch einige der Stärke sehr ähnliche Polysaccharide gerechnet worden, welche man Amylane genannt hat und die neben Stärke in den unreifen Körnern von Weizen, Roggen und Gerste vorkommen; wir sind jedoch der Meinung, daß es sich bei dieser Körperklasse um eine Vorstufe der Stärke handelt, welche bei der Reifung in diese übergeht, besonders da diese Substanzen mit der Stärke die Eigentümlichkeit gemeinsam haben, mit heißem Wasser zu gelatinieren.

Zu den Mannanen gehören die wichtigen Reservematerialien der Palmen, z. B. Dattelsamen, welche bei der Hydrolyse ausschließlich Mannose geben, während in vielen Palmensamen auch Manno-Galaktane enthalten sind. Auch in dem Samen des Johannisbrotes ist ein Mannan, das sogenannte Caruban enthalten,

welches eine weiße schwammige, leicht zerbrechliche und mit Wasser schleimig aufquellende Masse darstellt, die jedoch neben Mannose einen geringen Gehalt an Galaktose aufweist. Am eingehendsten ist das Mannan der Hefe untersucht worden: zu seiner Darstellung wird Hefe mit etwas Kalkmilch dreimal je 6 Stunden lang ausgekocht, der Kalk mit Ammoniumoxalat entfernt und das konzentrierte Filtrat mit Alkohol gefällt; die ausfallende gummiartige Masse wird mehrmals mit Alkohol geknetet und gewaschen; schließlich wird sie 8 Tage lang unter absolutem Alkohol stehen gelassen, bis sie zu einem weißen Pulver zerrieben werden kann, dessen spezifische Drehung durchschnittlich $+285°$ beträgt. Sie kann in ein Trinitrat oder auch ein Triacetat übergeführt werden.

Die Mannocellulosen sind mannosehaltige Gerüstsubstanzen, welche sich von den Mannanen durch ihre wesentlich schwerere Hydrolysierbarkeit mit Säuren unterscheiden und welche zum Teil die der Cellulose eigentümliche Eigenschaft, sich in Kupferoxydammoniak zu lösen, besitzen. Ein derartiges Produkt findet sich neben Pentosan und Galaktan in den Kaffeebohnen. Besonders bemerkenswert ist sein Vorkommen in der Steinnuß, aus der bekanntlich die Mannose zum erstenmal dargestellt wurde.

Unter den Galaktanen ist besonders bemerkenswert die sogenannte Lupeose, welche aus dem Lupinensamen dargestellt wird. Zu ihrer Gewinnung werden die zerkleinerten Samen mit 80proz. Alkohol extrahiert, der Extrakt wird mit Gerb- und nachher mit Phosphorwolframsäure enteiweißt, zur Sirupdicke eingedampft und mit Alkohol gefällt. Hierbei erhält man die Lupeose als ein weißes, amorphes, zerfließliches Pulver von einer spezifischen Drehung von $+149°$. Andere Galaktane sind enthalten in dem Samen der Luzerne, der Bohne, überhaupt in den Verdickungsschichten der Kotyledonen vieler Samen. Auch das für die Bakteriologie so wichtige Agar-Agar, der Gallertstoff gewisser Rotalgen, enthält ein Galaktan, welches bekanntlich beim Kochen mit Wasser einen besonders starren Kleister ergibt.

Das wichtigste Vorkommen der Pentosane ist ihre Vergemeinschaftung mit der echten Cellulose im Holz und Stroh, wofür wir in früheren Kapiteln schon einige analytische Belege

angegeben haben[1]). Wie wir früher erwähnten, hat König[2]) beim Kochen verschiedener Holzarten mit verdünnter Schwefelsäure reduzierende Zucker erhalten, deren verschiedene Bestandteile er wie folgt ermittelt hat. Bezogen auf den gesamten reduzierenden Zucker waren enthalten:

Zuckerart	Nadelholz		Laubholz	
	Tanne %	Kiefer %	Birke %	Buche %
Pentose (Xylose)	26,0	24,8	61,1	73,9
Glucose	23,4	21,4	14,4	20,1
Galaktose	3,4	4,2	3,5	0,1
Mannose	24,6	43,4	7,1	3,3

Man ersieht hieraus, daß die vergärbaren Zucker bei der Hydrolyse des Holzes mit verdünnten Säuren zum großen Teil nicht aus der Cellulose, sondern wie die Galaktose und die Mannose aus den Hemicellulosen stammen. Ja selbst bei der gebildeten Glucose ist der Ursprung aus der Cellulose noch unerwiesen, auch sie kann ja von der Stärke oder einem Hexosan, einer Vorstufe der Cellulose herstammen. Auf diese Weise erklärt sich auch die verschiedene Alkoholausbeute, welche man aus Nadel- und Laubhölzern gewinnt, ja selbst die sonstigen wechselvollen Ausbeuten der Holzspiritustechnik dürften z. B. auf die zufällige Zusammensetzung der Sägespäne an verschiedenen Holzarten oder Hölzern verschiedener Jahreszeitenperioden zurückzuführen sein. Die Pentosane gehen bei der Einwirkung verdünnter Säuren in Furfurol über, das bei der Holzspiritusfabrikation als Nebenprodukt gewonnen wird und dadurch ein technischer Artikel geworden ist. Die reine Cellulose selbst dürfte, jedenfalls der Hauptmenge nach, erst durch konzentrierte Säuren aufgespalten werden.

Zur Darstellung eines Xylans aus Stroh hat Salkowsky[3]) folgende Methode angegeben: das Xylan wird durch Kochen mit 6proz. Natronlauge aus dem Stroh herausgelöst und aus der Lösung bei etwa 50° mit Fehlingscher Lösung in Gestalt eines schleimigen Niederschlages gefällt, der nach dem Waschen mit

[1]) Für sonstige Vorkommen vgl. die Zusammenstellung bei Zemplén, Biochemisches Handlexikon 8, 10 [1914].

[2]) König und Becker a. a. O.

[3]) Zeitschr. f. physiol. Chemie 34, 166; 35, 240 [1902].

Salzsäure zerlegt wird, bis ein deutlicher Farbenumschlag von Grün in Schmutziggelb eintritt. Die Salzsäure-Xylansuspension wird mit dem dreifachen Volumen 96proz. Alkohol ausgefällt, wobei sich eine weiße leicht filtrierende Masse bildet, die schließlich mit Äther angerieben und nach einiger Zeit trocken abfiltriert wird.

Im Gegensatze zu dem die reine Cellulose spaltenden Ferment sind die die Hemicellulosen hydrolisierenden Fermente schon seit längerer Zeit bekannt; man tut am besten, sie als Cytasen zu bezeichnen, diesen Namen aber auf die Hemicellulose abbauenden Fermente zu beschränken und ihn nicht auch, wie das früher geschehen ist, auf das die reine Cellulose spaltende Ferment, die Cellulase, anzuwenden. Ebenso wie die Hemicellulosen sehr viel leichter durch Säuren hydrolysiert werden, sind sie auch durch Fermente leichter aufspaltbar. Von vornherein ist klar, daß überall da, wo in der Pflanze Reservehemicellulosen vorhanden sind, für ihre Mobilisierung auch durch Fermente gesorgt sein muß. So fanden Braun und Morris[1]) ein derartiges Ferment in keimenden Gerstenkörnern, welches beim Keimungsprozeß die Zellwände früher auflöst, als die Stärke von der Diastase verzuckert wird. Es ist im Extrakte der Gerstenkörner vorhanden und verliert seine cytohydrolytische Fähigkeit schon bei 60°, während die gleichzeitig vorhandene Diastase erst bei 70° unwirksam wird; auch dieses Ferment wirkt ebenso wie die Diastase am besten in schwachsaurer Lösung. Die Mannane der Dattelkerne werden durch einige im Dattelendosperm vorhandene Cytasen gespalten, wobei die Zellwände zuerst durchscheinend werden und schließlich einschmelzen[2]). In dem keimenden Samen des Johannisbrotbaumes ist ein Ferment vorhanden, welches das Carubin dieser Samen spaltet und dem deshalb der Name Carubinase zukommt[3]). Von der die Gelose des Agar-Agar spaltenden Gelase, welche sich in dem Bacillus gelaticus vorfindet, haben wir schon im III. Kapitel gesprochen.

Auch bei wirbellosen Tieren kommen derartige hemicellulosespaltende Fermente vor; besonders häufig hat man sich mit dem Sekrete der Mitteldarmdrüse der Weinbergschnecke beschäftigt

[1]) Journ. of Chem. Soc. **57**, 497 [1890].
[2]) Newcombe, Annals of Bot. **13**, 49 [1889].
[3]) Effront, Compt. rend. **125**, 116 [1897].

und von ihr häufig behauptet, daß sie eine Cellulase enthält[1]). Hier liegt jedoch ein Irrtum vor. Auch dieses Ferment spaltet keine echte Cellulose, sondern nur Hemicellulosen wie die Dattel-Mannane oder die Pentosane aus den Fruchtschalen der Pappel. Die Spaltung der echten Cellulose bleibt also, wie wir früher schon erwähnt haben, den celluloselösenden Mikroorganismen vorbehalten.

Vor kurzem hat Wille[2]) Hemicellulose spaltende Fermente auch bei höheren Tieren aufgefunden und ihnen eine Mitwirkung bei der Verdauung der „Rohfaser" zuerteilt, die jedoch nur für die leichter hydrolysierbaren Hemicellulosen, z. B. die der Samen, in Frage kommen dürfte. Die Hemicellulosen im Holz und Stroh werden offenbar ebenso wie die echte Cellulose durch Bakterienmitwirkung verdaut.

Leider ist die Wirkungsweise dieser Fermente noch sehr ungenügend erforscht. In keinem Falle hat man die Zucker untersucht, welche bei der fermentativen Hydrolyse der Hemicellulose entstehen, mit einer Ausnahme: Die Manno-Cellulose der Steinnuß wird durch Bakterien, welche sich in der Ackererde finden, in Gärung versetzt, wie überhaupt die Spaltung der Gerüsthemicellulosen gleichfalls den Mikroorganismen vorbehalten sein dürfte. Bei diesem Abbau der Steinnuß-Mannocellulose wird intermediär Zucker gebildet, der als ein sich aus 3 Molekülen Mannose zusammensetzendes Trisaccharid, eine Trimannose, charakterisiert werden konnte[3]).

Stickstoffhaltige Polysaccharide.

Die stickstoffhaltigen Polysaccharide sind in der Natur, soweit bisher bekannt, eigentlich nur in Gestalt des weit verbreiteten Chitin vertreten, welches im Jahre 1823 von Odier entdeckt wurde. Es handelt sich hier um eine Gerüstsubstanz, die im Tier- und Pflanzenreich vorkommt und welche überall wenigstens ebenso einheitlich aufgebaut zu sein scheint, wie die Cellulose, die Stärke, das Glykogen und das Inulin. Besonders verbreitet ist das Chitin bei den Arthropoden und besonders auffallend ist sein Vorkommen in den Schalen der Hummern und Krebse. Mit diesem

[1]) Biedermann u. Moritz, Archiv f. d. ges. Physiol. **73**, 291 [1898].
[2]) Landw. Jahrbücher **102**, 411 [1918].
[3]) H. Pringsheim, Zeitschr. f. physiol. Chemie **86**, 376 [1912].

tierischen Chitin scheint das pflanzliche, welches die Zellenmembran verschiedener Pilze darstellt und das früher häufig für eine andere Substanz gehalten und als Pilzcellulose bezeichnet wurde, identisch zu sein. Auch die Zellwände verschiedener Bakterien, wie der Essigbakterien, der Heubacillen und wahrscheinlich auch der Tuberkelbacillen bestehen aus Chitin.

Seine chemische Zusammensetzung wurde zu $C_{30}H_{50}O_{19}N_4$ ermittelt[1]); die Grundsubstanz des Chitins soll aus einem Molekül Glucosamin und drei Molekülen Acetyl-Glucosamin, die durch Austritt von 4 Molekülen Wasser verbunden sind, bestehen. Das Chitin selbst wird als ein Polymeres dieses Grundkörpers angesprochen, so daß wir hier also ähnliche Verhältnisse wie bei der Stärke vorfinden. Nach anderen Angaben enthält das Chitin jedoch auf jedes Stickstoffatom eine Acetylgruppe, so daß es demnach ganz aus Acetyl-Glucosaminmolekülen zusammengesetzt wäre.

Ebenso wie die Cellulose ist das Chitin unlöslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln; es unterscheidet sich von ihr durch seine Nichtlöslichkeit in Kupferoxydammoniak, ähnelt ihr wie der Stärke durch seine Resistenz gegenüber konzentrierten Alkalien, es wird durch verdünnte Säuren verhältnismäßig schwer angegriffen und durch konzentrierte Salzsäure in der Hitze gleichzeitig verseift und aufgespalten, wobei sich das Glucosamin bildet. Die fein gepulverte Substanz zeigt in konzentrierter Salzsäure vom spez. Gewicht 1,16 gelöst, sofort nach dem Auflösen die spezifische Drehung von $-14{,}1°$; schon bei Zimmertemperatur nimmt die Drehung langsam ab, sie schlägt dann in Rechtsdrehung um und erreicht schließlich einen Endwert von $+56°$.

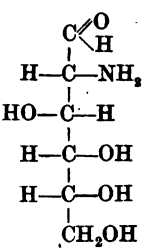
Zur Darstellung des Glucosamins aus Crustaceenpanzern werden z. B. Hummerschalen nach der mechanischen Reinigung mehrere Tage in verdünnte Salzsäure, unter mehrfacher Erneuerung dieser, eingelegt, dann wird nach dem Waschen mit Wasser öfter mit 10proz. Kalilauge ausgekocht und die fast farblosen eiweißfreien Schalen, nach dem nochmaligen Behandeln mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung der letzten Reste des Farbstoffes mit Permanganatlösung stehen gelassen. Schließlich wird das Mangan durch Natriumbisulfitlösung entfernt und nach dem Waschen ein blendend weißes, keine Eiweißreaktion mehr gebendes

[1]) Irvine, Journ. Chem. Soc. 95/96, 564 [1909].

Pulver erhalten. — Auf ganz ähnliche Weise gewinnt man das Chitin von Pilzen.

Durch Schmelzen des Chitins mit der vierfachen Menge Ätzkali während einer halben Stunde bei 170—180° gewinnt man das sogenannte Chitosan, welches nach dem Entfernen des Kali mit Alkohol noch vollkommen die Struktur des Chitins zeigt. Es unterscheidet sich von dem Chitin durch seine Löslichkeit in verdünnten Säuren; deshalb wird es zur Reinigung in verdünnter Essigsäure gelöst und mit verdünnter Kalilauge wieder ausgefällt, wobei man es in Gestalt eines gallertartigen Niederschlages gewinnt, welcher nach dem Trocknen die Zusammensetzung $(C_{28}H_{50}N_4O_{19})_x$ zeigt. Dieses Chitosan bildet mit Salzsäure ein Chlorhydrat[1]), das in charakteristischen eigentümlichen Biskuitformen krystallisiert. Es hat die spezifische Drehung von — 17,9°.

Beim Kochen mit rauchender Salzsäure wird Chitin zu dem Chlorhydrat des Glucosamins abgebaut, welchem die folgende Formel zukommt[2]):



aus dem man die Base am besten durch Schütteln mit Diäthylamin in Freiheit setzt. Charakteristisch für das Glucosamin ist seine Überführbarkeit durch Oxydation mit Salpetersäure in Norisozuckersäure, welche mit verschiedenen Alkaloiden, wie z. B. Cinchonin, charakteristische Salze bildet. Auf diesem Umwege kann auch das Chitin in der Natur nachgewiesen werden[3]), nachdem man es mit Bromwasserstoffsäure hydrolysiert hat.

Wie alle Gerüstsubstanzen, so ist auch das Chitin von großer

[1]) O. v. Fürth u. M. Russo, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**, 163 [1906].

[2]) E. Fischer u. H. Leuchs, Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. **36**, 24 [1903].

[3]) Neuberg u. Heymann, Beiträge z. chem. Physiol. u. Pathol. **2**, 201 [1902].

Resistenz; bisher ist im Körper der höheren Pflanzen und Tiere kein chitinspaltendes Ferment entdeckt worden: so wurde es auch von verschiedenen Tieren, z. B. Hühnern und Schweinen, unverdaut gelassen. Wie stets in solchen Fällen fällt die Vorbeugung gegen seine Anhäufung in der Natur den Mikroorganismen zu: im Plankton des Kieler Hafens wurde eine chitinlösende Bakterienart, Bacillus chitinovorus genannt, entdeckt, die auch Glucosamin, jedoch nicht Chitosan, zu verarbeiten imstande ist[1]).

Man hat des öfteren darauf hingewiesen, daß das Chitin gewissermaßen eine Zwischenstufe zwischen den Polysacchariden und den Eiweißsubstanzen darstellt, und zum mindesten die aus dem Glucosamin durch Oxydation leicht gewinnbare Glucosaminsäure steht den in den Eiweißkörpern enthaltenen Oxy-α-aminosäuren schon recht nahe. Es ist ferner der Beweis erbracht worden, daß man durch Methylieren der Glucosaminsäure zu dem gewöhnlichen Betain gelangen kann[2]), wodurch gewissermaßen die Brücke von den Zuckern zu den Betainen geschlagen wurde; zieht man jedoch in Berücksichtigung, daß es sich bei dem Chitin um eine für den Körper der höheren Pflanzen und Tiere unverwertbare Substanz handelt, so dürften diese Analogien für den Stoffwechsel als nicht sehr wesentlich eingeschätzt werden.

[1]) Benecke, Botan.-Ztg. **63**, 207 [1905].

[2]) H. Pringsheim u. Ruschmann, Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. **48**, 680 [1915]. — H. Pringsheim, ebd. **48**, 1158 [1915].

Sachverzeichnis.

Aceton 12.
Achroodextrin 76.
— I (Grenzdextrin I) 85.
Amylane 99.
Amylase 74.
Amylodextrin 76.
Amylopektin 65.
— Darstellung 66.
Amylose 65.
— Darstellung 65.
Amylosetyp 4.
α-Amylodextrin 85.
Anhydroglucose 92.
Asparagose 96.
Aufgeschlossenes Stroh 47.

Bacillus chitinovorus 106.
Bacillus macerans 80.
Betain 106.
Beurteilung des Futterwertes 58.
Birkenholz 41.
Bromdiamylose 87.
Brommethylfurfurol 93.
Bromtriamylose 87.
Bromtetraamylose 87.
Buchenholz 40, 41.

Caruban 99.
Carubinase 102.
Cellobiose 6, 9, 18.
Cellulase 30.
Celluloseacetate 17.
Cellulosebestimmungsmethode von Croß und Bevan 38.
— — von König 38.
Cellulosedextrine 84.
Cellulose, Herstellung, Sulfitverfahren 11.
— — Natronverfahren 11.
— fermentativer Abbau 29.
— quantitative Verzuckerung 21.
— Zersetzung durch thermophile Bakterien 29.
— — — Wasserstoffgärungsbakterien 28.
— — — Methanbakterien 27.
— — bei gleichzeitiger Denitrifikation 27.
— — durch aerobe Bakterien 26.
Chitin 103.
Chitosan 105.
Cytasen 102.

Denitrifikation 33.
Dextrane 98.
Dextrin-α 80.
— -β 80.
— Beständiges 85.
Dextrine, krystallisierte 80.
Dextrinase 74.
Diamylose 6, 9, 86, 87, 89.
Diastase 73.
Diastatisches Ferment, Bestimmung der Wirkungskraft 77.
Dibromhexaamylose 87.

Eichenholz 40.
Erlenholz 41.
Erythrodextrin 76.
— I 85.
— II 85.
Eschenholz 41.

Fadenpilze, cellulosezersetzende 25.
Flachsscheeben 45.

Galaktane 98, 100.
Galakto-Arabane 98.
Gelase 102.
Gentianose 7, 9.
Gentiobiose 6, 9.
Glanzstoffseide 12.
Glucosamin, Darstellung 104.
— -säure 106.
α-Glucosid, β-Glucosid 5.
Glykogenbildung 70.
Glykogen, Darstellung 70.
— Nachweis 72.
— Vorkommen 69.
Glykogenolyse 82.
Grünmalz 78.

Hefeglykogen 70.
Heidemehl 45.
Heu 45.
Hexosane 20.
Hexaamylose 10, 86.
α-Hexaamylose 87.
β-Hexaamylose 87.
Holzessig 12.
Holzdestillation 12.
Holzzellstoff 11.
Hydratcellulose 13, 15.
Hydrocellulose 13, 15.

Inkrustierungssubstanz 46.
Inulase 95.
Inulin, Darstellung 96.
— Nachweis 96.
Isodiamylose 90.

Isomaltose 6, 9.
Isolactose 7, 9.
Isotrehalose 6, 9.
Isotriamylose 89.

Joddiamylose 87.
Jodtetraamylose 87.
Jodtriamylose 87.

Kartoffelstärke 63, 64.
Kiefernholz 40, 41.
Kollodium 17.
Kraftstroh 56.
— Landverfahren 49.

Lactose 9.
Lignin 46.
— -säure 51.

Maiskolben 45.
— -stärke 64.
— -stroh 45.
Maltodextrin 76, 85.
Maltose 6.
Maltosetyp 4.
Malzamylase 74.
— -auszug 76.
Mannane 98, 99.
Manninotriose 7, 9.
Mannocellulose 100.
— der Steinnuß 103.
Manno-Galaktane 98.
Melezitose 7. 9.
Melibiose 7, 9.
Mercerisation 12.
Milchzucker 7.

Nesselstengel 45.
Nitrocellulose 16.

Oktamylose 87.
Oxalsäure, Darstellung 13.
Oxycellulose 13, 15.
α-Oxycellulose 15.
β-Oxycellulose 15.
-Oxycellulose 15.

Pappelholz 41.
Pentosane 100.
Photosynthese 59.
Pseudasparagose 96.

Raffinose 7, 9.
Rauhfutterarten, Verdaulichkeit 42.
Reisstärke, Verkleisterungstemperatur 64.
Reisstroh 45.
Rhamninotriose 9.
Roggenstärke 64.
Rohfaser nach Croß 39.
Rohrzucker 7, 9.

Sommerhalmstroh, Gerste 45.
— Hafer 45.
Sulfitablaugen 11.
Sulfitcellulose 11.
Synanthrose 96.
Schießbaumwolle 17.
Schilfrohr 45.
Schwefelsäureester der Cellulose 14.
Schweizersches Reagens 12.
Sphärokrystalle 62.
Speichelamylase 74.
Sprenggelatine 17.
Stachyose 9, 10.
Stärke, Acetylieren 91.
— autochthone 61.
Stärkebildung im Dunkeln 60.
Stärke, Darstellung 62.
Stärkedextrine 83.
Stärkespaltung durch Säuren 63.
Stärke als Reservesubstanz 61.
Stärke, quantitative Bestimmung 67.
— transitorische 61.
— Verhalten gegen Alkalien 64.
— — — Oxydationsmittel 64.
— — — Wasser 64.
Stärkewert 46.
— des Kraftstrohes 59.
Stickstoffassimilation33.
Strohaufschluß mit Ätzkalk 54.
— — Natron 51.
— — Soda 52.
Strohaufschließung 47.

Tannenholz 40, 41.
Topinamburblätter 45.
Topinamburstengel 45.
Trehalose 4, 9.
Tetra-Amylose 9, 10, 86, 87.
Tri-Amylose 9, 86, 87, 89.
Tribromoktamylose 87.
Trijodhexaamylose 87.
Trimannose 103.

Verbrennungswert der Kohlenhydrate 2.
Verdaulichkeit der Rohfaser 56.
— — stickstoffreien Extraktivstoffe 56.
Viscoseverfahren 19.

Wassergras 45.
Weender Methode 37.
Weidenholz 41.
Weizenstärke 64.
Winterhalmstroh 45.

Xanthogensäureester91.
Xylan 101.

Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.

Die einfachen Zuckerarten und die Glucoside. Von **E. Frankland Armstrong.** Autorisierte Übersetzung der zweiten englischen Auflage von **Eugen Unna.** Mit einem Vorwort von **Emil Fischer.** 1913. Preis M. 5.—; gebunden M. 5.60

Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteïne. (1899—1906.) Von **Emil Fischer.** 1906. Preis M. 16.—; gebunden M. 17.50

Untersuchungen in der Puringruppe. (1882—1906.) Von **Emil Fischer.** 1907. Preis M. 15.—; gebunden M. 16.50

Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente. (1884—1908.) Von **Emil Fischer.** 1909. Preis M. 22.—; gebunden M. 24.—

Organische Synthese und Biologie. Von **Emil Fischer.** Zweite, unveränderte Auflage. 1912. Preis M. 1.—

Neuere Erfolge und Probleme der Chemie. Experimentalvortrag, gehalten aus Anlaß der Konstituierung der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften am 11. Januar 1911 im Kultusministerium zu Berlin. Von **Emil Fischer.** 1911. Preis M. —.80

Abwehrfermente. Das Auftreten blutfremder Substrate und Fermente im tierischen Organismus unter experimentellen, physiologischen und pathologischen Bedingungen. Von Prof. Dr. **Emil Abderhalden,** o. ö. Professor der Physiologie an der Universität Halle a. S. Vierte, bedeutend erweiterte Auflage. Mit 55 Textabbildungen und 4 Tafeln. 1914. Gebunden Preis M. 12.—

Physiologisches Praktikum. Chemische, physikalisch-chemische und physikalische Methoden. Von Prof. Dr. **Emil Abderhalden,** Geh. Medizinalrat, Direktor des Physiologischen Instituts der Universität Halle a. S. Zweite, verbesserte Auflage. Mit 287 Textabbildungen. 1919.

Neuere Anschauungen über den Bau und den Stoffwechsel der Zelle. Von Professor Dr. **Emil Abderhalden.** Vortrag, gehalten auf der 94. Jahresversammlung der Schweizer Naturforschenden Gesellschaft in Solothurn, 2. August 1911. Zweite Auflage. 1916. Preis M. 1.—

Synthese der Zellbausteine in Pflanze und Tier. Lösung des Problems der künstlichen Darstellung der Nahrungsstoffe. Von Professor Dr. **Emil Abderhalden,** Direktor des Physiologischen Instituts Halle a. S. 1912. Preis M. 3.60; gebunden M. 4.40

Die Grundlagen unserer Ernährung und unseres Stoffwechsels. Von **Emil Abderhalden,** o. ö. Professor der Physiologie an der Universität zu Halle a. S. Dritte, erweiterte und umgearbeitete Auflage. Mit 11 Textabbildungen. 1919. Preis M. 5.60

Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Aus dem chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München. Sieben Abhandlungen von **Richard Willstätter** und **Arthur Stoll.** Mit 16 Textabbildungen und einer Tafel. 1918. Preis M. 28.—; gebunden M. 36.—

Untersuchungen über Chlorophyll. Methoden und Ergebnisse aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie. Von **Richard Willstätter** und **Arthur Stoll.** Mit 16 Textabbildungen und 11 Tafeln. 1913. Preis M. 18.—; gebunden M. 20.50

Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen. (1903—1916.) Von **Carl Dietrich Harries.** Mit 18 Textabbildungen. 1916. Preis M. 24.—; gebunden M. 27.80

Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen von Dr. **Hans Meyer,** o. ö. Professor der Chemie an der deutschen Universität zu Prag. Dritte, vermehrte und umgearbeitete Auflage. 1088 Seiten. Mit 323 in den Text gedruckten Abbildungen. 1917. Preis M. 42.—; gebunden M. 44.80

Die quantitative organische Mikroanalyse. Von Dr. **Fritz Pregl,** o. ö. Professor der Medizinischen Chemie und Vorstand des Medizinisch-Chemischen Instituts an der Universität Graz. Mit 38 Textabbildungen. 1917. Preis M. 8.—; gebunden M. 9.—

Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie. Vierte Auflage. Die Literatur bis 1. Januar 1910 umfassend. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Bearbeitet von **Bernhard Prager** und **Paul Jacobson.** Unter ständiger Mitwirkung von Paul Schmidt und Dora Stern.

Erster Band: Leitsätze für die systematische Anordnung — Acyclische Kohlenwasserstoffe, Oxy- und Oxoverbindungen. 1018 Seiten. 1919. Preis M. 60.—

Entstehung und Ausbreitung der Alchemie. Mit einem Anhange: **Zur älteren Geschichte der Metalle.** Ein Beitrag zur Kulturgeschichte von **Edmund O. von Lippmann,** Dr.-Ing. E. H. der Techn. Hochschule zu Dresden, Direktor der „Zuckerraffinerie Halle" in Halle a. S. 1919. Preis M. 36.—; gebunden M. 45.—

Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie und anderen Zellstoff verarbeitenden Industrien. Von Prof. Dr. phil. **Carl G. Schwalbe,** Professor an der Forstakademie und Vorstand der Versuchsstation für Zellstoff- und Holz-Chemie in Eberswalde, und Direktor Dr. **Rudolf Sieber.** Mit 23 Abbildungen im Text. Erscheint im Sommer 1919.

Hierzu Teuerungszuschläge

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Aus dem chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München. Sieben Abhandlungen von **Richard Willstätter** und **Arthur Stoll.** Mit 16 Textabbildungen und einer Tafel. 1918. Preis M. 28.—; gebunden M. 36.—

Untersuchungen über Chlorophyll. Methoden und Ergebnisse aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie. Von **Richard Willstätter** und **Arthur Stoll.** Mit 16 Textabbildungen und 11 Tafeln. 1913. Preis M. 18.—; gebunden M. 20.50

Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen. (1903—1916). Von **Carl Dietrich Harries.** Mit 18 Textabbildungen. 1916. Preis M. 24.—; gebunden M. 27.80

Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen von Dr. **Hans Meyer,** o. ö. Professor der Chemie an der deutschen Universität zu Prag. Dritte, vermehrte und umgearbeitete Auflage. 1088 Seiten. Mit 323 in den Text gedruckten Abbildungen. 1917. Preis M. 42.—; gebunden M. 44.80

Die quantitative organische Mikroanalyse. Von Dr. **Fritz Pregl,** o. ö. Professor der Medizinischen Chemie und Vorstand des Medizinisch-Chemischen Instituts an der Universität Graz. Mit 38 Textabbildungen. 1917. Preis M. 8.—; gebunden M. 9.—

Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie. Vierte Auflage. Die Literatur bis 1. Januar 1910 umfassend. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Bearbeitet von **Bernhard Prager** und **Paul Jacobson.** Unter ständiger Mitwirkung von Paul Schmidt und Dora Stern.

Erster Band: Leitsätze für die systematische Anordnung — Acyclische Kohlenwasserstoffe, Oxy- und Oxoverbindungen. 1018 Seiten. 1919. Preis M. 60.—

Entstehung und Ausbreitung der Alchemie. Mit einem Anhange: **Zur älteren Geschichte der Metalle.** Ein Beitrag zur Kulturgeschichte von **Edmund O. von Lippmann,** Dr.-Ing. E. H. der Techn. Hochschule zu Dresden, Direktor der „Zuckerraffinerie Halle" in Halle a. S. 1919. Preis M. 36.—; gebunden M. 45.—

Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie und anderen Zellstoff verarbeitenden Industrien. Von Prof. Dr. phil. **Carl G. Schwalbe,** Professor an der Forstakademie und Vorstand der Versuchsstation für Zellstoff- und Holz-Chemie in Eberswalde und Direktor Dr. **Rudolf Sieber.** Mit 23 Abbildungen im Text. Erscheint im Sommer 1919.

Hierzu Teuerungszuschläge

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

Die einfachen Zuckerarten und die Glucoside. Von **E. Frankland Armstrong.** Autorisierte Übersetzung der zweiten englischen Auflage von **Eugen Unna.** Mit einem Vorwort von **Emil Fischer.** 1913. Preis M. 5.—; gebunden M. 5.60

Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteïne. (1899—1906.) Von **Emil Fischer.** 1906. Preis M. 16.—; gebunden M. 17.50

Untersuchungen in der Puringruppe. (1882—1906.) Von **Emil Fischer.** 1907. Preis M. 15.—; gebunden M. 16.50

Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente. (1884—1908.) Von **Emil Fischer.** 1909. Preis M. 22.—; gebunden M. 24.—

Organische Synthese und Biologie. Von **Emil Fischer.** Zweite, unveränderte Auflage. 1912. Preis M. 1.—

Neuere Erfolge und Probleme der Chemie. Experimentalvortrag, gehalten aus Anlaß der Konstituierung der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften am 11. Januar 1911 im Kultusministerium zu Berlin. Von **Emil Fischer.** 1911. Preis M. —.80

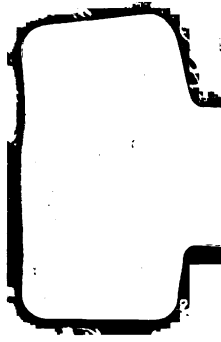
Abwehrfermente. Das Auftreten blutfremder Substrate und Fermente im tierischen Organismus unter experimentellen, physiologischen und pathologischen Bedingungen. Von Prof. Dr. **Emil Abderhalden,** o. ö. Professor der Physiologie an der Universität Halle a. S. Vierte, bedeutend erweiterte Auflage. Mit 55 Textabbildungen und 4 Tafeln. 1914. Gebunden Preis M. 12.—

Physiologisches Praktikum. Chemische, physikalisch-chemische und physikalische Methoden. Von Prof. Dr. **Emil Abderhalden,** Geh. Medizinalrat, Direktor des Physiologischen Instituts der Universität Halle a. S. Zweite, verbesserte Auflage. Mit 287 Textabbildungen. 1919.

Neuere Anschauungen über den Bau und den Stoffwechsel der Zelle. Von Professor Dr. **Emil Abderhalden.** Vortrag, gehalten auf der 94. Jahresversammlung der Schweizer Naturforschenden Gesellschaft in Solothurn, 2. August 1911. Zweite Auflage. 1916. Preis M. 1.—

Synthese der Zellbausteine in Pflanze und Tier. Lösung des Problems der künstlichen Darstellung der Nahrungsstoffe. Von Professor Dr. **Emil Abderhalden,** Direktor des Physiologischen Instituts Halle a. S. 1912. Preis M. 3.60; gebunden M. 4.40

Die Grundlagen unserer Ernährung und unseres Stoffwechsels. Von **Emil Abderhalden,** o. ö. Professor der Physiologie an der Universität zu Halle a. S. Dritte, erweiterte und umgearbeitete Auflage. Mit 11 Textabbildungen. 1919. Preis M. 5.60

Hierzu Teuerungszuschläge

11-4-64